

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM

PROCEEDINGS

VOLUME XXXII

No. 9

President: F. A. F. C. WENT

Secretary: B. BROUWER

CONTENTS

- H. E. DOLK: "Ueber die Wirkung der Schwerkraft auf Koleoptilen von *Avena sativa*". II.
(Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT), p. 1127.
- P. ZEEMAN and M. RISCO: "Experimental verification of the principle of DOPPLER-FIZEAU for light", p. 1141. (With one plate).
- JAN DE VRIES: "Eine gewisse Kongruenz von rationalen biquadratischen Raumkurven", p. 1146.
- JAN DE VRIES: "Gewisse Kongruenzen von rationalen Raumkurven", p. 1149.
- F. A. H. SCHREINEMAKERS: "Membrane and Osmosis". III, p. 1152.
- A. PIJPER: "The Bloodgroups of the South African Dutch", p. 1159.
- W. H. KEESOM and A. BIJL: "The thermal expansion of Jena glass 16 III", p. 1164.
- W. H. KEESOM, Miss H. VAN DER HORST and Miss A. F. J. JANSEN: "New determination of the normal boiling point of oxygen", p. 1167.
- W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE: "Resistance thermometry at the temperatures of liquid helium", p. 1171.
- H. A. KRAMERS: "La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux uniaxes de terres rares", p. 1176.
- H. A. KRAMERS et JEAN BECQUEREL: "La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux de tysonite et de xénotime", p. 1190.
- JEAN BECQUEREL and W. J. DE HAAS: "The paramagnetic rotatory power of the crystals of xenotime at very low temperatures and the paramagnetic saturation", p. 1199.
- JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS and H. A. KRAMERS: "Experimental Verification of the theory of the paramagnetic rotatory polarisation in the crystals of xenotime", p. 1206.
- L. BOLK: "On the course of hair-currents", p. 1212.

- A. TH. KÜCHLIN und J. BÖESEKEN: "Ueber die Bedeutung der Fe^{II} - und Fe^{III} -Komplexe von Kohlehydraten und Polyalkoholen für den Mechanismus der FENTON'schen Reaktion", p. 1218. (With one plate).
- L. S. ORNSTEIN, Miss J. G. EYMERS and J. WOUDE: "Thermodynamics of caoutchouc. I. Caoutchouc as a system of two phases", p. 1235. (With one plate).
- W. R. VAN WIJK: "Intensity measurements in the nitrogen band spectrum". (Communicated by Prof. L. S. ORNSTEIN), p. 1243.
- MARIANNE PINKHOF: "Untersuchungen über die Umfallkrankheit der Tulpen". (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE), p. 1248.
- J. WOLFF: "Een stelling over conforme afbeelding". (Communicated by Prof. L. E. J. BROUWER), p. 1261.
- C. G. G. VAN HERK: "Ueber eine algebraische Basis der aus den Koeffizienten ternärer Formen gebildeten Drehungsinvarianten". (Communicated by Prof. R. WEITZENBÖCK), p. 1264.
- O. BOTTEMA: "Ueber endliche Geometrien". (Communicated by Prof. W. VAN DER WOUDE), p. 1272.
- J. M. BURGERS: "On the application of OSEEN's hydrodynamical equations to the problem of the slipstream from an ideal propeller". (Communicated by Prof. P. EHRENFEST), p. 1278.
- Corrigendum, p. 1291.
-

Botany. — *Ueber die Wirkung der Schwerkraft auf Koleoptilen von Avena sativa.* II. Von H. E. DOLK. (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT.)

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

In meiner ersten vorläufigen Mitteilung (6) habe ich gezeigt, dass die in der Querrichtung wirkende Schwerkraft weder das Totalwachstum, noch die Produktion des Wuchsstoffes ändert. Nur die Abflussrichtung des Wuchsstoffes aus der Spitze wird geändert. Die Unterseite bekommt daher mehr Wuchsstoff, die Oberseite weniger als normalerweise. Schon in jener Mitteilung habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass diese polare Aenderung im Wuchsstofftransport nicht in der Spitze lokalisiert sei, sondern über eine ziemlich weite Strecke der Koleoptile stattfinde. Auch CHOLODNY hat hierauf hingewiesen. Es hat sich nun gezeigt, dass es in der Tat möglich ist, diese Aenderung in der Transportrichtung des Wuchsstoffes bei Koleoptilenzyklindern nachzuweisen. Hierzu wurde eine Anzahl von Koleoptilen dekapitiert (0.5 mm.). Die Stelle, wo der Wuchsstoff produziert wird, ist somit entfernt worden. Von den so erhaltenen Stümpfen wurden die oberen zwei Millimeter derart abgeschnitten, dass das primäre Blatt intakt blieb. WENT Jr. (16) hat gezeigt dass, wenn man solche Koleoptilenzyklinderchen auf ein Agarplättchen stellt und oben auf diese Zylinderchen ein Stückchen Agar mit Wuchsstoff legt, der Wuchsstoff schnell vom oberen Plättchen ins untere transportiert wird. Wenn man nun aber die Zylinderchen horizontal legt und die Wuchsstoffmenge, welche an der Oberseite und der Unterseite transportiert wird, getrennt abfängt, so ist man im Stande zu prüfen, ob die Transportrichtung sich unter dem Einfluss der Schwerkraft ändert. Die Isolierung des Wuchsstoffes geschah auf die, in meiner vorigen Mitteilung beschriebene Weise. Der einzige Unterschied war, dass bei meinen vorigen Versuchen die Spitzen nach dem Horizontallegen abgeschnitten und vertikal auf die Agarplättchen gesetzt wurden, während jetzt die Zylinderchen eben während des Isolierens horizontal standen.

Tabelle I zeigt uns das Resultat dieser Versuche.

Wir sehen also, dass der grösste Teil des Wuchsstoffes aus dem apikalen Agarplättchen in die beiden anderen transportiert worden ist, dass aber die Verteilung ungleich ist. An der Unterseite diffundiert mehr Wuchsstoff in den Agar als an der Oberseite. Da keine Produktion von Wuchsstoff stattfindet ist die Transportrichtung somit polarisiert. Auf diese Weise ist denn auch zu erklären, dass SEUBERT (11), sowie WENT Jr. (15) eine geotropische Krümmung erhielten, als sie auf

TABELLE I.

Versuchsnummer	Zeit horizontal	Anzahl der Zylinder	Wuchsstoffmenge		Hälfte der ursprünglichen Wuchsstoffmengen
			Oberseite	Unterseite	
226	120 Min.	6	6.3	9.8	11.7
228	120 "	6	7.5	10.3	11.7
231	120 "	6	4.0	8.8	9.5
232	126 "	6	6.5	8.0	9.5
237	120 "	5	6.3	8.8	16.3
236	120 "	5	3.4	6.8	16.3
234	120 "	5	3.8	8.8	16.3

horizontal gelegte Koleoptilenstümpfe Agar mit Speichel bzw. Wuchsstoff brachten. Unter dem Einfluss der Schwerkraft wird der Wuchsstoff hier ungleichmässig über die zwei Seiten verteilt und muss der Stumpf sich also krümmen. Auch die Ergebnisse BRAUNERS (2) lassen sich auf diese Weise deuten. Bei den Versuchen CHOLODNYS (4) ist es schwer zu sagen, wo die Perzeption stattgefunden hat. Dies kann entweder im Stumpfe oder in der aufgesetzten Wurzelspitze sein.

Zur näheren Analyse der geotropischen Empfindlichkeit der basalen Zonen einer Koleoptile wurden eine Anzahl von Koleoptilen auf verschiedenen Höhen dekapitiert und die Spitzen durch Agarwürfelchen mit Wuchsstoff ersetzt. Zur Beseitigung des primären Blattes wurden die Koleoptilen auf die von CHOLODNY (4) beschriebene Methode an der Basis durchgeschnitten. Von den so erhaltenen Koleoptilenzylindern wurde die Präsentationszeit bestimmt. Eine Wiedergabe der diesbezüglichen Tabellen wird unterlassen, hierfür verweise ich auf meine ausführliche Publikation, welche bald erscheinen wird.

Tabelle II zeigt uns nur das Endresultat dieser Versuche.

TABELLE II.

Länge der abgeschnittenen Spitze	Präsentationszeit
Kontrolle = 0 mm	4 Min.
1 mm	5—10 Min.
2 "	15—20 "
3 "	20 "
4 "	20—25 "
5 "	30 "
10 "	120 "

Die Kontrollkoleoptilen wurden dekapitiert, aber die Spitzen daraufhin wieder mittels Gelatine auf die Stümpfe geklebt.

Wir sehen also, dass auch die basalen Zonen noch sehr empfindlich sind. Beim Abschneiden von 1 mm. von der Spitze verringert sich die Präsentationszeit nur um kaum 5 Minuten. Auch in den mehr basalwärts liegenden Zonen ist die Abnahme der Präsentationszeit nur sehr gering, wenn man aber mehr als 5 mm. von der Spitze abschneidet verlängert sich die Präsentationszeit sehr stark. Dies stimmt ganz mit den Resultaten von GUTTENBERG's (7), welcher auch eine empfindliche Zone von ungefähr 5 mm. fand. Dass nichtsdestoweniger mehrere Autoren angeben, dass nach der Dekapitation die geotropische Empfindlichkeit aufgehoben ist, beruht auf der Beseitigung des Wuchsstoffes; erst nach Regeneration einer neuen physiologischen Spitze tritt wieder eine Reaktion ein. So muss wahrscheinlich auch die Angabe von GUTTENBERG's, dass nach Entfernung eines 18—20 mm. langen Teiles der Spitze noch eine starke geotropische Aufrichtung eintrat, auf Regeneration einer neuen physiologischen Spitze zurückgeführt werden. TRÖNDLE (13) ist zu ganz entgegengesetzten Resultaten gekommen. Genau genommen hat er aber statt der Präsentationszeit nur die Reaktionszeit der unteren Zonen bestimmt, und hierbei spielt die Reizleitung eine ausschlaggebende Rolle. Wenn wir vorliegende Resultate vergleichen mit den Ergebnissen der Untersuchungen von SIERP und SEYBOLD (12) und besonders von LÄNGE (8) über die Verteilung der phototropischen Empfindlichkeit, so sehen wir sofort einen grossen Unterschied. SIERP und SEYBOLD fanden z.B. bei Ausschaltung von einem 2 mm. langen Teil der Spitze eine 360-fache Verlängerung der Präsentationszeit, während wir für die geotropische Krümmung zeigen konnten, dass unter diesen Umständen die Präsentationszeit nur ungefähr verdoppelt ist.

Auch in dem Verlauf der geotropischen bzw. phototropischen Krümmung muss sich dieser Unterschied äussern. Deswegen wurde der Verlauf einer phototropischen wie von einigen geotropischen Krümmungen bestimmt. Es war durchaus notwendig den Reaktionsverlauf in den einzelnen Zonen zu bestimmen. Eine Wiedergabe des von der Spitze zurückgelegten Weges, wie es z.B. MAILLEFER (10) und neuerdings WEBER (14) gemacht haben, gibt uns keinen näheren Aufschluss über den Verlauf der Reaktion.

Die Koleoptilen wurden, nachdem sie einseitig gereizt worden waren, auf den intermittierenden Klinostat mit horizontaler Achse gestellt. Der Verlauf der Krümmung wurde bei rotem Licht kinematographisch registriert. Alle 4 Min. wurde eine Aufnahme gemacht. Die Filmbildchen wurden später mittels eines grossen Beleuchtungsapparates für Mikrophotographie der Firma ZEISS auf eine Mattglasscheibe derartig projiziert, dass die Vergrösserung genau 20-fach war. Zur Bestimmung der Krümmungsradien wurde das Bild der Koleoptile in Zonen von 4 cm. zerlegt, welche also 2 mm. langen Zonen der eigentlichen Koleoptile entsprechen. Von jeder Zone wurde der Krümmungsradius durch Anschmiegen von aus

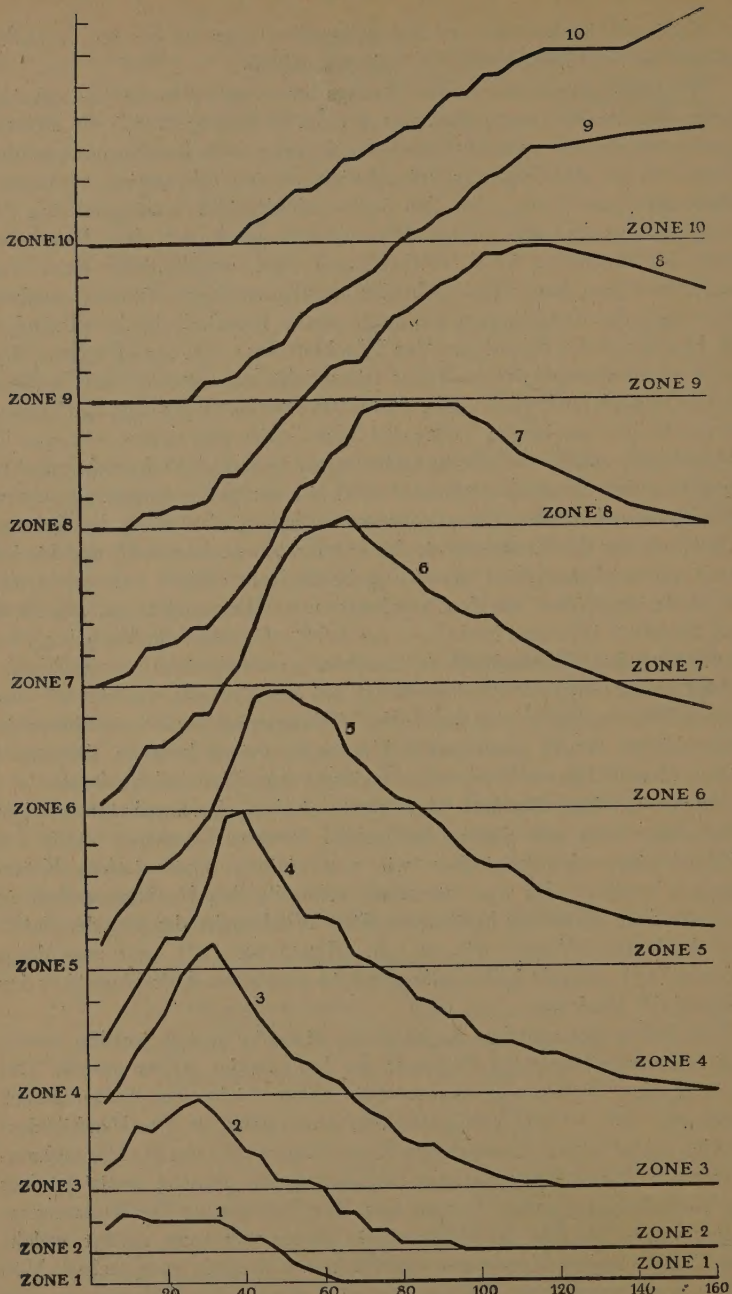


Fig. 1. Der Krümmungsverlauf der einzelnen Zonen nach horizontaler Reizung. Reizzeit 30 Min. Die reziproken Werte der Krümmungsradien als Ordinaten. Auf der Abszisse die Zeit in Minuten. Mittelwert von 5 Krümmungen.

Karton mit verschiedenen Radien hergestellten Kreisflächen bestimmt. Auf diese Weise war es möglich ein genaues Bild des Verlaufs der Krümmung zu erhalten. Ein Fehler war allerdings, dass der Keimling während der Registrierung wächst, und die Zonen beim Ausmessen konstant auf 4 cm. gehalten wurden. Da aber die Versuchsdauer nur kurz war, ist dieser Fehler nicht beträchtlich. Die Länge der Radien der Kreisfläche ist derartig gewählt, dass Radius 1 bei einer Zonenlänge von 2 mm. und einem Koleoptilendurchmesser von 1.2 mm. einem Längenunterschied der Flanken von 5μ entspricht, Radius 2 von 10μ usw. Aus dem Krümmungsradius lässt sich also die Längendifferenz der Flanken ungefähr berechnen. Von der apikalen Zone (Zone 0) ist wegen ihrer parabolischen Form der Radius nicht bestimmt worden. Figur 1 zeigt uns den Krümmungsverlauf von Koleoptilen, welche während 30 Min. horizontal gereizt wurden. Diese Figur gibt uns die Mittelwerte der Krümmungen von 5 Koleoptilen. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten, als Ordinate sind die reziproken Werte der Krümmungsradien der einzelnen Zonen aufgetragen worden.

Wir sehen also, dass sofort nach Ablauf der Reizung schon eine geringe Krümmung vorhanden ist. Zone 1 krümmt sich nur wenig, während die mehr basalen Zonen sich viel stärker krümmen. Beachtenswert ist aber, dass das Maximum in den apikalen Zonen sehr bald erreicht wird und dann die Krümmung schnell zurückgeht. Zum Beispiel wird das Maximum in Zone 2 schon nach 28 Min. erreicht, in Zone 3 nach 32 Min., in 4 nach 40 Min., in 5 nach 50 Min., in 6 nach 68 Min., in 7 nach 84 Min. und in 8 nach 116 Min. In den Zonen 9 und 10 tritt innerhalb der Versuchszeit überhaupt kein Maximum mehr auf. Die apikalen Zonen haben sich bald wieder ganz gerade gestreckt; Zone 1 nach 64 Min., Zone 2 nach 96 Min., Zone 3 nach 120 Min. und Zone 4 nach 160 Min. Die Krümmung ist hierdurch auf eine kleine Strecke beschränkt, was deutlich aus Figur 2 hervorgeht. Diese Figur zeigt uns nämlich die Verteilung der geotropischen Krümmung über die Koleoptile in bestimmten Zeitpunkten. Auf der Abszisse sind die Zonen aufgetragen worden (Zone 0 nicht angegeben), während die betreffenden reziproken Werte der Krümmungsradien als Ordinat benützt wurden. Wir sehen, dass die Krümmung in den apikalen Zonen anfängt und sich dann schnell nach der Basis hin fortsetzt. Nach 20 Min. befindet sich die maximale Krümmung noch in Zone 3, nach 40 Min. in Zone 4, nach 60 Min. in Zone 6 und nach 80 Min. schon in Zone 7.

Zum Vergleich wurde auch der Verlauf einer phototropischen Krümmung bestimmt. Dazu wurden die Koleoptilen während 10 Sek. mit 50 M.K. einseitig beleuchtet und dann sofort auf den Klinostat gebracht. Bei dieser Lichtmenge können wir nach ARISZ (1) eine starke erste positive Krümmung erwarten. Die Figuren 4 und 3 geben uns den Verlauf dieser Krümmung. Fig. 4 zeigt uns wieder den zeitlichen Verlauf der Krümmung in den einzelnen Zonen, während Fig. 3 die Verteilung der Krümmung über die Koleoptile in bestimmten Zeitpunkten gibt. Die Figuren sind

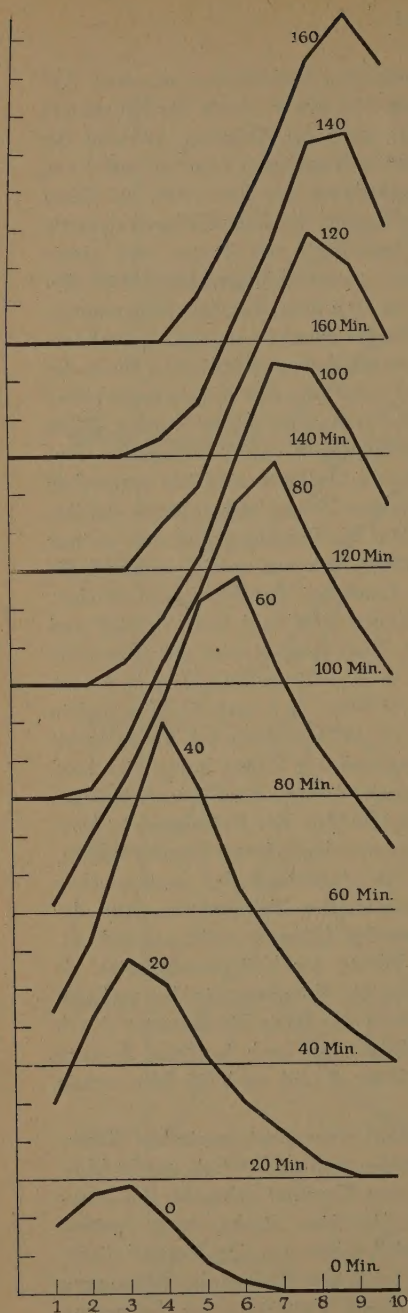


Fig. 2. Die Verteilung der Krümmung über die Koleoptile nach horizontaler Reizung. Reizzeit 30 Min. Die einzelnen Zonen sind auf der Abszisse, die reziproken Werte der Krümmungsradien auf der Ordinate aufgetragen worden. Mittelwert von 5 Krümmungen.

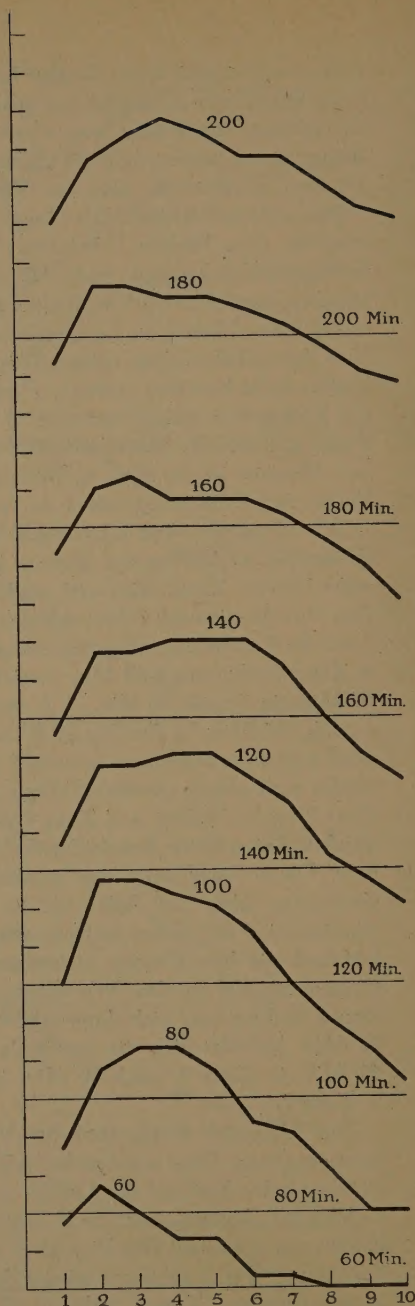


Fig. 3. Die Verteilung der Krümmung über die Koleoptile nach phototropischer Reizung. Einseitig beleuchtet mit 10×50 M.K.S. Die Werte sind angegeben wie in Fig. 2. Mittelwert von 3 Krümmungen.

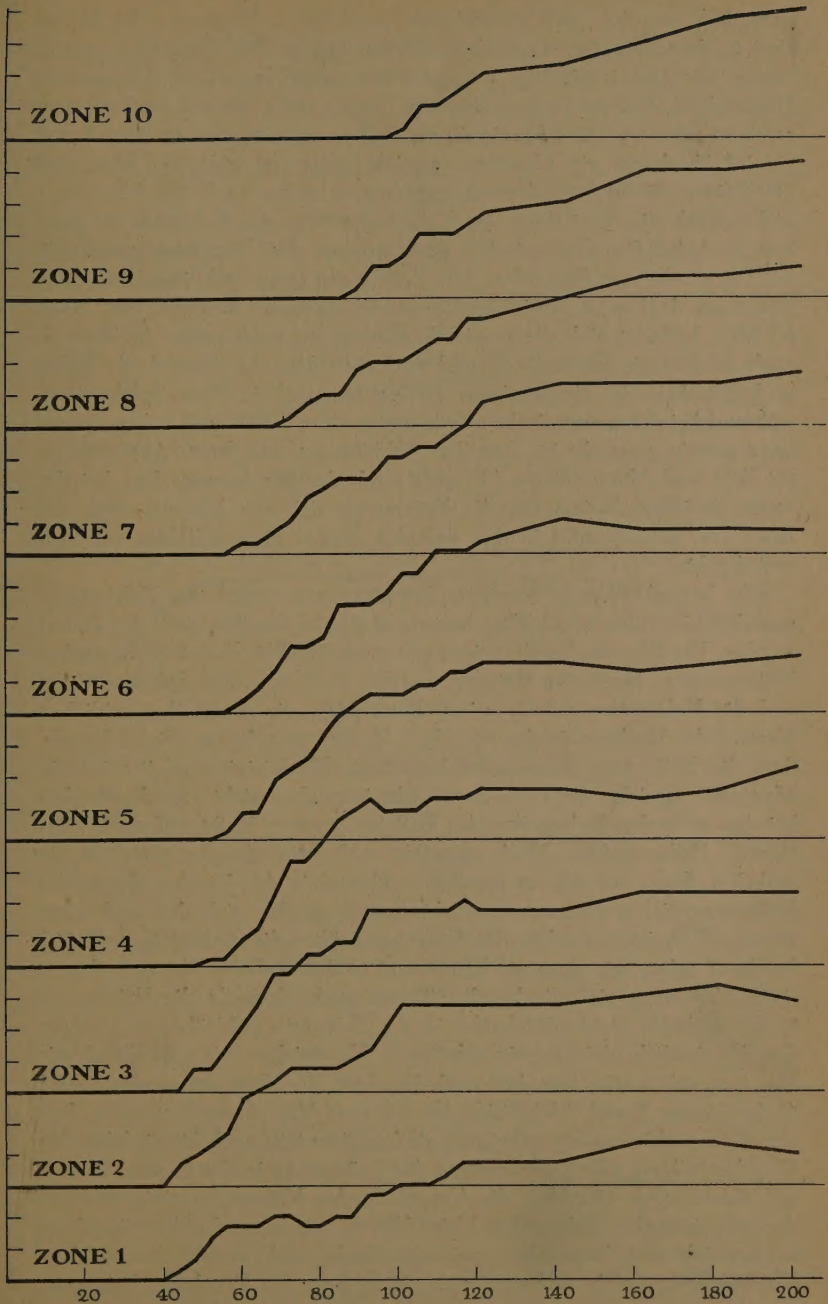


Fig. 4. Der Krümmungsverlauf der einzelnen Zonen nach phototropischer Reizung. Einseitig beleuchtet mit 10×50 M.K.S. Die Werte sind angegeben worden wie in Fig. 1. Mittelwert von 3 Krümmungen.

gezeichnet worden nach den Mittelwerten von 3 Pflanzen. Die Werte sind in derselben Art angegeben worden wie in den Figuren 1 und 2. Wenn wir Fig. 4 mit Fig. 1 vergleichen, sehen wir sofort den grossen Unterschied. Erstens fangen sämtliche Zonen später an sich zu krümmen, zweitens wird auch das Maximum viel später erreicht. Nur in Zone 1 und 2 wird überhaupt ein Maximum erreicht, aber erst nach 170 Min. und 180 Min.; die anderen Zonen erreichen es selbst nach 200 Min. noch nicht. Auch die Verteilung der Krümmung über die Koleoptile ist ganz anders als bei den geotropischen Krümmungen. Der Vergleich von Fig. 3 mit Fig. 2 lehrt uns dies sofort. Die Krümmung fängt wohl in den apikalen Zonen an, doch setzt sie sich viel langsamer nach der Basis hin fort. Nach 60 Min. befindet sich die maximale Krümmung noch immer in Zone 2, nach 80 Min. in Zone 3—4, und nach 120 Min. in Zone 4—5. Selbst nach 200 Min. ist die maximale Krümmung noch in Zone 4 lokalisiert, während bei der geotropischen Krümmung diese Zone dann schon wieder ganz gerade gestreckt ist. Aus den Abbildungen von ARISZ (1) und von DU BUY und NUERNBERGK (3) geht auch deutlich hervor, dass bei der ersten positiven Krümmung die Krümmung sich nur langsam nach der Basis hin fortsetzt und in den apikalen Zonen nur nach längerer Zeit zurückgeht.

Sehr bemerkenswerte Resultate bekommt man, wenn die Koleoptilen, nachdem sie während 30 Min. horizontal gereizt worden sind, dekapitiert werden. Die Figuren 5 und 7 zeigen uns wieder die Mittelwerte von 5 solcher Krümmungen. Nach der Reizung wurden 2—3 mm. der Spitze entfernt und die Koleoptilen sofort rotiert. Betrachten wir zuerst den zeitlichen Verlauf der Reaktion in den einzelnen Zonen, so geht aus Fig. 5 hervor, dass die Krümmung ganz normal anfängt. Nach einiger Zeit wird ein Maximum erreicht, die Krümmung geht jetzt aber nicht zurück wie dies bei den normalen Koleoptilen der Fall ist, sondern bleibt auf einer konstanten Höhe stehen. Nach ungefähr 130 Min. fangen plötzlich die apikalen Zonen an sich zu strecken, während in den basalen Zonen die Krümmung sich noch etwas verstärkt. Später strecken sich aber auch diese Zonen. Wie ist nun aber die Krümmung über die Koleoptile verteilt? In Fig. 7 sehen wir, dass die Krümmung in den apikalen Zonen anfängt. Später krümmen sich die basalen Zonen auch, doch da die Krümmung in den apikalen nicht zurückgeht, ist die Koleoptile bald über eine grosse Strecke ziemlich gleichmässig gekrümmt. Vergleichen wir z.B. Fig. 2 mit Fig. 7 so sehen wir, dass dort nach 140 Min. die Krümmung ganz scharf in den Zonen 8 und 9 lokalisiert ist, während hier ausser der ersten, fast alle Zonen gleichmässig gekrümmt sind. Später tritt auch hier infolge der Geradestreckung eine Lokalisierung der Krümmung in den basalen Zonen auf. So ist nach 180 Min. die Verteilung der Krümmung einigermaßen der von normalen Koleoptilen gleich. Bevor wir hierauf näher eingehen, möchte ich erst besprechen, wie die Sache sich verhält bei solchen Krümmungen, welche auftreten, wenn man Agar mit Wuchsstoff einseitig

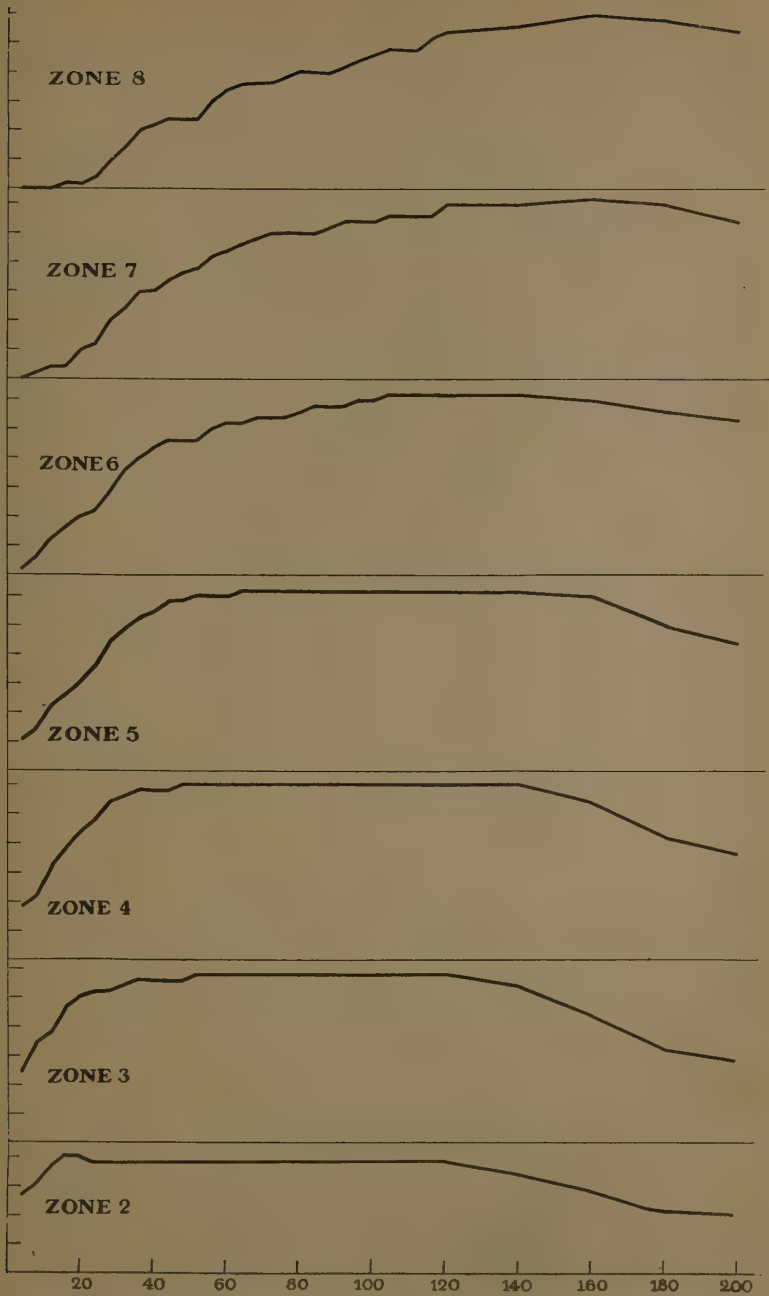


Fig. 5. Wie Fig. 1, doch die Koeptilen sofort nach der Reizung dekapitiert.

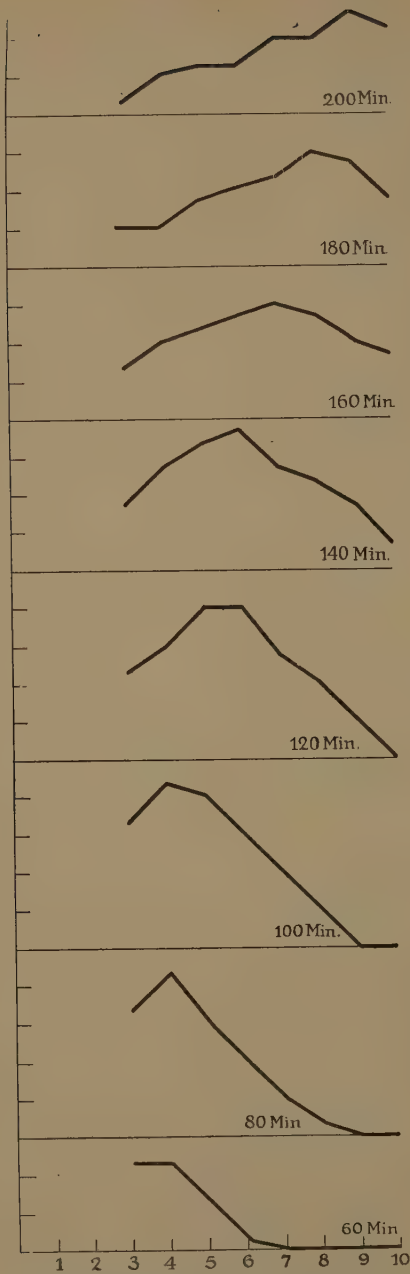


Fig. 6. Die Verteilung der Krümmung über die Koleoptile nach einseitigem Aufsetzen von Agar mit Wuchsstoff. Die Werte sind angegeben wie in Fig. 2. Mittelwert von 3 Krümmungen.

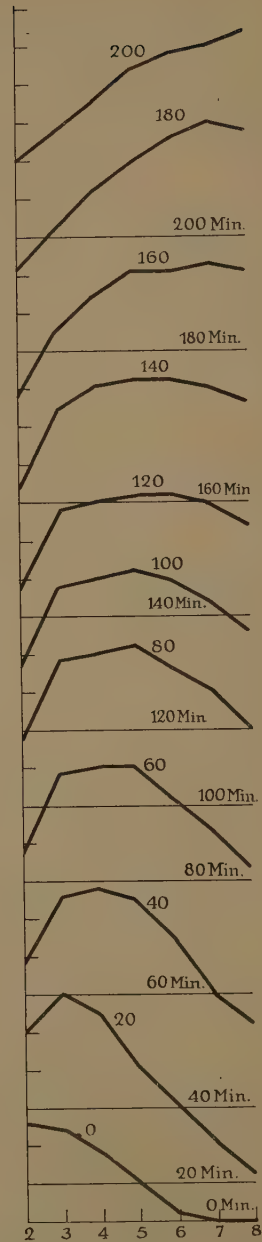


Fig. 7. Wie Fig. 2, doch die Koleoptilen sofort nach der Reizung dekapitiert.

auf dekapitierte Koleoptilen bringt. Dazu verweise ich auf die Figuren 6 und 8, welche die Mittelwerte der Krümmungen von 3 Koleoptilen geben.

Es wurde ganz dieselbe Methodik gebraucht, wie sie WENT Jr. (16) beschreibt. Die Koleoptilen wurden also dekapitiert (5 mm.), blieben danach während 40 Min. stehen, worauf einseitig Agar mit Wuchsstoff auf die Stümpfe geklebt wurde. Der Wuchsstoff war isoliert worden aus Koleoptilenspitzen von Zea Mais. Die Wuchsstoffmenge, welche in jedem Stückchen enthalten war, entsprach derjenigen, welche aus der Spitze einer Maiskoleoptile in 15 Min. diffundiert. Im Gegensatz zu den vorigen Versuchen wurden jetzt die Pflanzen nicht rotiert. Aus Fig. 8 geht hervor, dass nach 40 Min. die apikalen Zonen sich zu krümmen anfangen. Das Maximum wird bald erreicht, aber auch hier geht die Krümmung anfangs nicht zurück. Nach 108 Min. also 148 Min. nach der Dekapitation, fangen die apikalen Zonen an sich zu strecken, während die basalen sich weiter krümmen. Fig. 6 zeigt uns, dass die Krümmung anfangs in den oberen Zonen lokalisiert bleibt und später nach der Basis hin verschoben wird.

Wenn wir Agarwürfelchen, welche mehr Wuchsstoff enthalten einseitig aufsetzen, so zeigen die Stümpfe einen etwas anderen Krümmungsverlauf. Die diesbezüglichen Versuche sind hier wegen Raummangels nicht wiedergegeben. Es zeigte sich aber, dass sich jetzt die Krümmung in den apikalen Zonen regelmässig verstärkt, schliesslich ein Maximum erreicht und dann nur wenig zurückgeht. Der ganze Krümmungsverlauf gleicht einigermassen demjenigen der phototropischen Krümmung. Wie lassen sich diese Tatsachen nun deuten?

Wir sahen, dass bei normalen Koleoptilen nach geotropischer Reizung die Krümmung sich in den apikalen Zonen anfangs verstärkt, bald wird aber ein Maximum erreicht und die Krümmung wird ausgeglichen. Bekanntlich hat jetzt eine Gegenreaktion eingesetzt, welche nach LUNDEGÅRDH (9) von der eigentlichen geotropischen Reaktion zu trennen ist. Möglicherweise besteht zwischen diesen Reaktionen aber doch ein viel engerer Zusammenhang. Es hat sich gezeigt, dass bei dekapitierten Koleoptilen die Gegenreaktion verspätet einsetzt. Ungefähr 150 Min. nach dem Dekapitieren tritt eine Geradestreckung in den apikalen Zonen ein. Seiner Zeit habe ich (5) gezeigt, dass gerade 150 Min. nach der Dekapitation in der apikalen Zone des Stumpfes wieder Wuchsstoff gebildet wird. Die Geradestreckung hängt also offenbar mit dem Vorhandensein von Wuchsstoff zusammen. Wir können uns nun folgendes Bild hiervon machen.

Nach WENT Jr. (16) ist das Wachstum einer Koleoptile von zwei Faktoren abhängig: a. von der Wuchsstoffmenge, b. vom „Zellstreckungsmaterial“ (Z.S.M.). Dieser letzte Faktor zerfällt m.E. unbedingt in mehrere Faktoren, doch soll jetzt darauf nicht eingegangen werden. Wenn wir nun infolge Reizung oder durch künstliches Hinzufügen einseitig mehr Wuchsstoff erhalten, so wird auch das Wachstum einseitig gesteigert sein. Dies wird zur Folge haben, dass das „Zellstreckungsmaterial“ an dieser Seite mehr abnimmt, also in ein relatives Minimum kommt. Wenn nun später

beide Seiten wieder eine gleich grosse Menge Wuchsstoff erhalten, wird diese doch an derjenigen Seite, wo das Z.S.M. weniger verbraucht ist, ein stärkeres Wachstum herbeiführen solange, bis der Unterschied in der Menge des Z.S.M. wieder ausgeglichen ist, d.h. bis die Zone wieder gerade gestreckt ist. Zu gleicher Zeit wird an dieser Stelle mehr Wuchsstoff

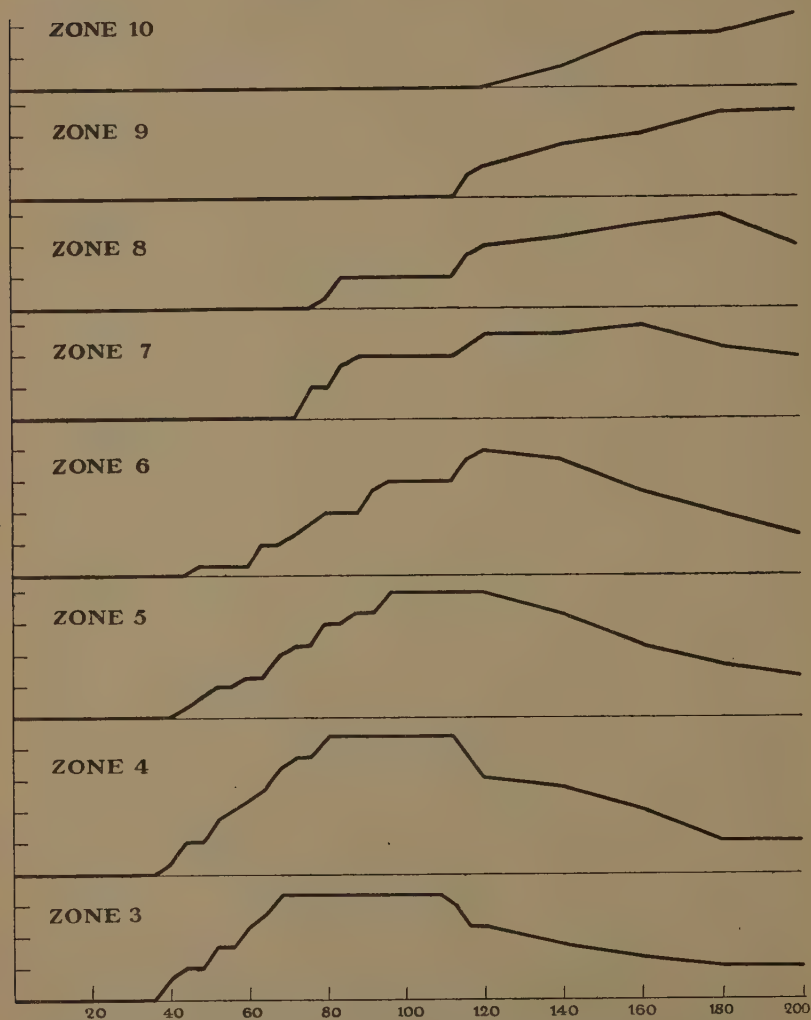


Fig. 8. Der Krümmungsverlauf der einzelnen Zonen von dekapierten Koleoptilen, auf welche einseitig Agar mit Wuchsstoff aufgesetzt wurde. Aufsetzen des Agars 40 Min. nach der Dekapitation. Die Werte sind wie in Fig. 1 angegeben. Mittelwert von 3 Krümmungen.

verbraucht. Die basalwärts daran grenzende Zone bekommt also auf dieser Seite weniger Wuchsstoff als auf der entgegengesetzten und wird sich folglich stärker krümmen. Auf diese Weise ist vielleicht das Fortschreiten der Krümmung nach der Basis hin zu erklären.

Der Unterschied im phototropischen und geotropischen Krümmungsverlauf muss auf die ungleiche Empfindlichkeit der verschiedenen Zonen zurückgeführt werden. Bei der geotropischen Reizung findet die Perzeption auch in den Wachstumszonen statt, weshalb die Krümmung hier auch alsbald deutlich hervortritt. Bei der phototropischen Reizung wird der Wuchsstoff dagegen nur in der Spitze abgelenkt. Es wird darum einige Zeit dauern, bis der dadurch in der Spitze auftretende Unterschied in der Verteilung des Wuchsstoffes in der Wachstumszone erscheint und dort eine deutliche Krümmung herbeiführt. Dass die Krümmung nicht so schnell zurückgeht, muss darauf zurückgeführt werden, dass die Ablenkung des Wuchsstofftransports längere Zeit nach der Reizung anhält, wie WENT Jr. (16) zeigen könnte. Bei der geotropischen Reizung ist dies wahrscheinlich nicht der Fall, doch soll dies noch näher geprüft werden.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass sich der Krümmungsverlauf aus dem Wuchsstofftransport nach der WENT—CHOLODNYSCHEN Theorie ableiten lässt, dass aber in dieser Ableitung noch viel Hypothetisches steckt, weshalb noch viele Arbeit notwendig sein wird, um die Krümmung restlos zu erklären.

Botanisches Laboratorium.

Utrecht, November 1929.

LITERATURVERZEICHNIS.

1. ARISZ, W. H., (1915). Untersuchungen über den Phototropismus. *Recueil des Trav. bot. néerl.* **12**, 44.
2. BRAUNER, L., (1923). Ueber den Einfluss der Koleoptilenspitze auf die geotropische Reaktion der Avena-Keimlinge. *Berichte d. deutsch. Bot. Ges.* **41**, 288.
3. DU BUY, H. C. und NUERNBERGK, E., (1929). Ueber das Wachstum der Koleoptile und des Mesokotyls von Avena sativa unter verschiedenen Aussenbedingungen. *Proc. Kon. Akademie v. Wetensch., Amsterdam*, **32**, 614.
4. CHOLODNY, N. (1928). Beiträge zur hormonalen Theorie von Tropismen. *Planta* **6**, 118.
5. DOLK, H. E. (1926). Concerning the sensibility of decapitated coleoptiles of Avena sativa for light and gravitation. *Proc. Kon. Akademie van Wetensch., Amsterdam*, **29**, 1113.
6. DOLK, H. E. (1929). Ueber die Wirkung der Schwerkraft auf Koleoptilen von Avena sativa. *Proc. Kon. Akademie v. Wetensch., Amsterdam*, **32**, 40.
7. v. GUTTENBERG, H. (1912). Ueber die Verteilung der geotropischen Empfindlichkeit in der Koleoptile der Gramineen. *Jahrb. für wiss. Botanik* **50**, 289.
8. LANGE, S. (1927). Die Verteilung der Lichtempfindlichkeit in der Spitze der Haferkoleoptile. *Jahrb. für wiss. Botanik* **67**, 1.
9. LUNDEGARDH, H. (1926). Reizphysiologische Probleme. *Planta* **2**, 152.
10. MAILLEFER, A. (1912). Nouvelle étude expérimentale sur le géotropisme. *Bull. Soc. Vaud.* **43**, 411.
11. SEUBERT, E. (1925). Ueber Wachstumsregulatoren in der Koleoptile. *Zeitschrift für Bot.* **17**, 49.

12. SIERP, H. und SEYBOLD, A. (1926). Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der Spitze und des Stumpfes in der Koleoptile von *Avena sativa*. Jahrb. für wiss. Botanik **65**, 592.

13. TRÖNDLE, A. (1913). Der zeitliche Verlauf der geotropischen Reaktion und die Verteilung der geotropischen Sensibilität in der Koleoptile. Jahrb. für wiss. Botanik **52**, 186.

14. WEBER, U. (1927). Ueber Wachstum und Krümmung unverletzter und halbierter Koleoptilen nach geotropischer Reizung. Jahrb. für wiss. Botanik **66**, 35.

15. WENT, F. W. (1927). On growth-accelerating substances in the coleoptile of *Avena sativa*. Proc. Kon. Akademie v. Wetensch., Amsterdam **30**, 10.

16. WENT, F. W. (1928). Wuchstoff und Wachstum. Recueil des Trav. bot. néerl. **25**, 1.

Physics. — *Experimental verification of the principle of DOPPLER-FIZEAU for light.* By P. ZEEMAN and M. RISCO (Madrid).

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

DOPPLER has shown in 1842 that there is a change of pitch of a sound, when source and observer are in relative motion in the connecting line and that an action of the same kind is to be expected for the luminous phenomena¹⁾.

FIZEAU appears to have been the first to show (in 1848) that a shift in the position of the lines in the spectrum was to be observed by the motion of the earth towards or away from a star.

The principle of DOPPLER-FIZEAU has been verified by astronomical observations on the most extensive scale ever since HUGGINS succeeded in 1868 in measuring the relative motion of some stars and the earth in the line of sight.

The effect was observed rather late in the laboratory, for the velocities there available are small in comparison with those at the disposition of astronomers.

The experiments of BIELOPOLSKI²⁾, GALITZINE and WILIP³⁾, MAJORANA⁴⁾, PÉROT⁵⁾ introduced the phenomenon into the laboratory. These physicists succeeded in showing that the extremely small displacement of the spectrum lines was of the calculated order of magnitude, the deviation from the theoretical value being in some cases only 4 or 5 percent⁶⁾.

In these observations use was made of revolving mirrors and multiple reflections. For the analysis of the light the interferometer, the echelon spectroscope and the étalon were employed.

¹⁾ The papers of CHR. DOPPLER have been edited in 1907 in OSTWALD's *Klassiker* N^o. 161, with critical remarks and commentary by H. A. LORENTZ.

²⁾ BIELOPOLSKY, *Astrophys. Journal* 13, 15. 1901.

³⁾ GALITZINE and WILIP, *Astrophys. Journal* 26, 49. 1907.

⁴⁾ MAJORANA, *Phil. Mag.* 35, 163. 1918.

⁵⁾ PÉROT, *Comptes rendus* 178, 380. 1924.

⁶⁾ An excellent survey of the "optics of moving bodies" is given by M. VON LAUE in Vol. 18 *Handbuch der Experimentalphysik* von WIEN und HARMS. 1928.

A more simple way for observing the change of frequency was given by BUISSON and FABRY¹⁾.

They employed a horizontal disc of paper of 16 cm diameter, which could be put into rapid rotation, so that the points of the edge obtained a velocity of 100 m per second. The disc was observed illuminated by means of a Hewitt lamp, placed along a diameter. The disc was observed in a very oblique direction, so that it appeared as an elongated ellipse, one end of the major axis moving towards, the other end away from the observer.

By means of an étalon of FABRY and PEROT with a distance of 6.5 cm between the plates the ring systems corresponding to the light from both ends could be observed consecutively.

"On n'a pas cherché à apporter le maximum de précision dans la vérification numérique; une seule expérience de mesure a été faite, sans prendre beaucoup de précautions".

From the data relating to this single experiment:

"On déduit que la variation de l'ordre d'interférence au centre des anneaux doit être de 0.200. La mesure directe a donné 0.206, ce qui constitue une concordance meilleure qu'on ne pouvait l'espérer étant donné les conditions dans lesquelles la mesure était faite".

We have made an experiment closely akin to that of FABRY and BUISSON, but with some variations, which are we think improvements.

Our attention was drawn to the subject, which otherwise perhaps would not have been followed up, by a bequest made to one of us (P.Z.) by an amateur physicist consisting in a motor of the S.K.A. type (firm HEEMAF, Hengelo) of 30 H.P. and a disc of nickel steel of 130 cms diameter. This disc is carried by the horizontal shaft of the motor.

The question what shall we do with this legacy made us realize that these apparatus were very suitable for a verification of DOPPLER's principle²⁾.

The motor, with its shaft in horizontal position, is mounted on a block of concrete, the height being chosen in such a manner that the disc is quite free from the laboratory floor.

The position of the block could be controlled by screws so that the plane of the disc could be made accurately vertical. The disc was most accurately balanced out. Near the edge of the disc a matt white circle is painted with slaked lime³⁾.

The velocity of the edge is 175 metres per second when the motor is running at full speed. The light of a mercury lamp is concentrated

1) BUISSON et FABRY, *Journal de Physique*, Tome 9, 234, 1919.

2) STARK's experiments on the light emitted by the canal rays in vacuum tubes are not intended primarily for the verification of DOPPLER's principle.

3) The circle is made of 12 strips of aluminium, width 30 mm, thickness 5 mm all of the right curvature. The strips are screwed to the disc by means of $\frac{1}{4}$ inch screws in 36 holes. The inlaid aluminium circle has its outer circumference at 5 mm from the edge.

on the edge, the incidence being in a direction normal to the velocity of the edge. The particles of the white circle act as independent luminous sources; emitting light of the same wavelength as that of the incident light. If the disc is in motion an observer looking in the direction of a horizontal tangent line to the circle, will see a change of wavelength, due to the DOPPLER effect.

The effect can be doubled, so that we observe a DOPPLER effect corresponding to a speed of 350 metres per second by using a simple artifice. This consists in the use of a small silvered mirror with its plane normal to the edge and mounted on a separate stand so that it leaves a free space of 1 mm width between the disc and the mirror (see Fig. 1). In this mirror one sees the edge of the disc moving in a direction opposite to that of the front part of the disc.

The change of wavelength was measured by a FABRY and PÉROT étalon with 10 mm distance piece of fused silica. As is well known the influence of a change of temperature is largely eliminated by this means.

In order to eliminate still further temperature effects and effects of changes of the barometer photographs were taken alternately.

In the schematic drawing Fig. 2 (not quite to scale), *M* is the small mirror, *C* a condensor, *I* represents the étalon. There is always some danger in experiments with a high speed disc (weight 158 KG.), the more so in the present case

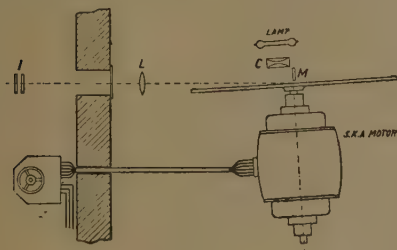


Fig. 2.

as near the edge the disc has been perforated at a number of places for the aluminium circle¹).

A slight lateral displacement of the lens *L* makes it possible to focus the pencil circle or its image on the étalon.

For the protection of the observer (and the optical instruments) motor and rotating disc were placed in a separate room.

A glass window in the heavy separation wall shut off from the étalon the intense air currents originating in the neighbourhood of the disc. Generally the arrangement was somewhat less simple than in the drawing, a constant deviation spectroscope being used so that the observer could not see the rotating disc.

The angle between the disc and the line of sight amounted to $4^{\circ}30'$. The theory of the comparison of wavelengths by means of the étalon

As the diameter of the disc is 130 cms, the center line of the strip is a circle of 126 cms diameter. This center line was marked by a fine pencil. By means of this central pencil circle all optical adjustments could be very precisely carried out. The constituents of the circle are scarcely visible in Fig. 1.

¹) See note pag. 1142.

is very simple and in this application, as in the similar one of the magnetic resolution of spectral lines¹⁾, leads to,

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{1}{8 f^2} (x_1^2 - x_2^2)$$

x_1 and x_2 being the linear diameters of the rings of the compared wavelengths, f the focal length.

The experiments were made with the mercury violet and green lines. The results are recorded in the following tables:

Mercury violet 4358

Number of Plate	Combination of photograms	Difference of squares $\times 10^5$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \times 10^9$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \times 10^9$ for $\nu = 350$ M.
6	{ 4-5-6	796	1183	1186
	{ 5-6-7	813	1208	1211
7	{ 1-2-3	827	1229	1250
	{ 2-3-4	749	1113	1134
	{ 3-4-5	809	1202	1223
17	{ 1-2-3	739	1098	1099
	{ 2-3-4	828	1231	1232
	{ 3-4-5	897	1333	1334
	{ 4-5-6	920	1367	1368
	{ 5-6-7	953	1416	1417
18	{ 1-2-3	805	1196	1197
	{ 2-3-4	727	1081	1082
	{ 3-4-5	603	896	897
	{ 4-5-6	671	997	998
	{ 5-6-7	784	1165	1166
19	1-2-3	828	1228	1204

For this series $f = 29.00 \pm 0.06$ cm.

Mean of fifth column after correction²⁾ 1191. Mean error 33.

Hence for 4358 $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 1191 \pm 33 \times 10^{-9}$ for $\nu = 350$ M/sec.

theoretical value $= 1167 \times 10^{-9}$.

¹⁾ P. ZEEMAN, Researches in Magneto-optics. Mac Millan, 1913, p. 111.

²⁾ For small tachometer fault and angle between disc and line of sight.

P. ZEEMAN AND M. RISCO: EXPERIMENTAL VERIFICATION OF THE
PRINCIPLE OF DOPPLER-FIZEAU FOR LIGHT.



Fig. 1.

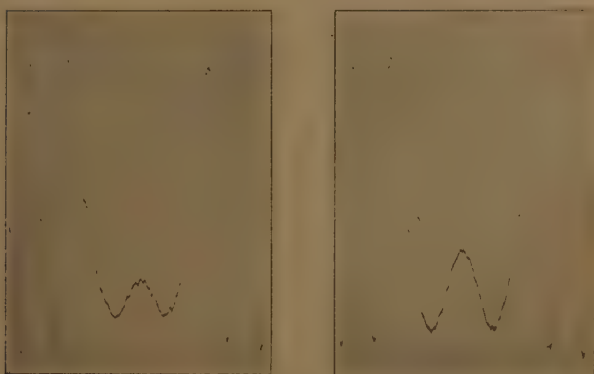


Fig. 3.

is very simple and in this application, as in the similar one of the magnetic resolution of spectral lines¹⁾, leads to,

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{1}{8f^2} (x_1^2 - x_2^2)$$

x_1 and x_2 being the linear diameters of the rings of the compared wavelengths, f the focal length.

The experiments were made with the mercury violet and green lines. The results are recorded in the following tables:

Mercury violet 4358

Number of Plate	Combination of photograms	Difference of squares $\times 10^5$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \times 10^9$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \times 10^9$ for $\nu = 350$ M.
6	4-5-6	796	1183	1186
	5-6-7	813	1208	1211
7	1-2-3	827	1229	1250
	2-3-4	749	1113	1134
	3-4-5	809	1202	1223
	1-2-3	739	1098	1099
17	2-3-4	828	1231	1232
	3-4-5	897	1333	1334
	4-5-6	920	1367	1368
	5-6-7	953	1416	1417
	1-2-3	805	1196	1197
	2-3-4	727	1081	1082
18	3-4-5	603	896	897
	4-5-6	671	997	998
	5-6-7	784	1165	1166
19	1-2-3	828	1228	1204

For this series $f = 29.00 \pm 0.06$ cm.

Mean of fifth column after correction²⁾ 1191. Mean error 33.

Hence for 4358 $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 1191 \pm 33 \times 10^{-9}$ for $\nu = 350$ M/sec.

theoretical value $= 1167 \times 10^{-9}$.

¹⁾ P. ZEEMAN, Researches in Magneto-optics, Mac Millan, 1913, p. 111.

²⁾ For small tachometer fault and angle between disc and line of sight.

P. ZEEMAN AND M. RISCO: EXPERIMENTAL VERIFICATION OF THE
PRINCIPLE OF DOPPLER-FIZEAU FOR LIGHT.

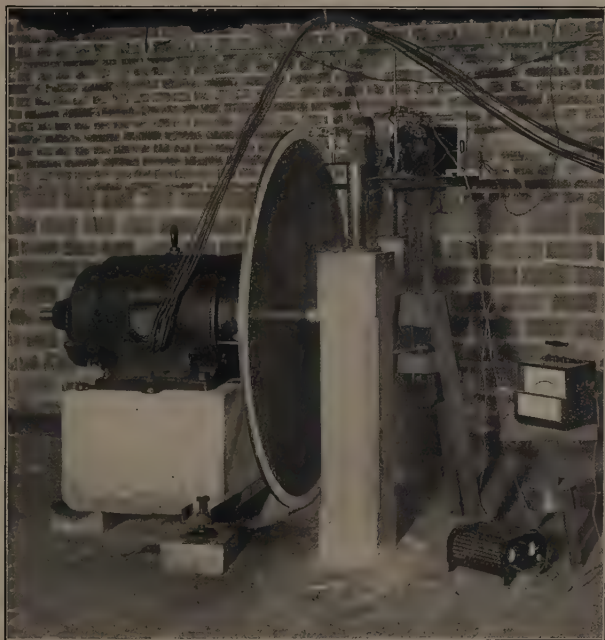


Fig. 1.

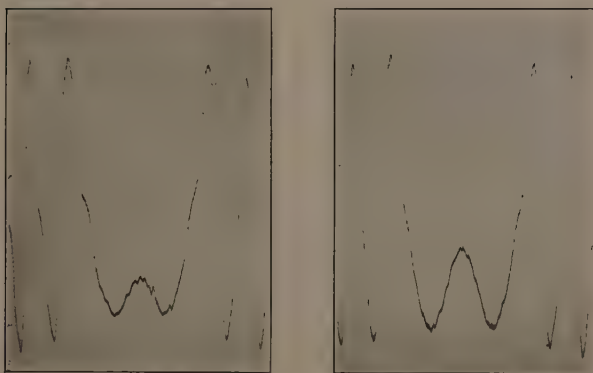


Fig. 3.

A reproduction of microphotometer curves of the violet line, exhibiting the effect of change of direction of the speed is given in Fig. 3.

Mercury green 5461.

Number of Plate	Combination of Photograms	Difference of squares $\times 10^5$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \times 10^9$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \times 10^9$ for $v = 350$ M.
24	{ 1-2-3	808	1246	1236
	{ 2-3-4	789	1217	1207
25	{ 1-2-3	773	1192	1182
	{ 2-3-4	764	1178	1168
26	{ 1-2-3	777	1198	1203
	{ 2-3-4	784	1209	1214
27	{ 1-2-3	770	1187	1199
	{ 2-3-4	743	1146	1158

For this series $f = 28,47 \pm 0,01$ cm.

Mean of fifth column 1196. After correction 1194. Mean error 9.

Hence for $v = 350$ metres/sec.

$$\lambda = 4358 \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1191 \pm 33 \times 10^{-9}$$

$$\lambda = 5461 \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1194 \pm 9 \times 10^{-9}$$

$$\text{Theoretical value} \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1167 \times 10^{-9}$$

In Angström units we get:

$$\lambda = 4358 \quad \Delta\lambda = 0,00519 \pm 0,00014 \text{ Å.U.} \quad \Delta\lambda_{th} = 0,00508$$

$$\lambda = 5461 \quad \Delta\lambda = 0,00652 \pm 0,00005 \text{ „ „} \quad \Delta\lambda_{th} = 0,00637$$

For the mercury green line the deviation between the theoretical value and the observed one is perhaps somewhat in excess in what might have been expected from the mean error.

The authors are much indebted to Mr J. VAN DER ZWAAL for help in the experiments and the mounting of the apparatus and to Mr. GISOLF for repeating some series of measurements and calculating and checking the results.

Mathematics. — *Eine gewisse Kongruenz von rationalen biquadratischen Raumkurven.* Von Prof. JAN DE VRIES.

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

1. Die rationalen biquadratischen Raumkurven ϱ^4 durch die Punkte A_1, A_2 , welche die Geraden b_1, b_2 je zweimal und die Geraden c_1, c_2 je dreimal treffen, bilden eine Kongruenz, $[\varrho^4]$.

Die quadratischen Flächen β^2 durch A_1, A_2, c_1 und c_2 bilden einen Büschel (β^2), dessen Basis aus c_1, c_2 und den Transversalen d_1, d_2 durch A_1, A_2 über c_1, c_2 besteht. Eine auf β^2 liegende Kongruenzkurve wird aus einem Punkte der Fläche auf eine Bildebene projiziert in eine rationale biquadratische Kurve mit dreifachem Punkt; demnach enthält jede β^2 einen Büschel (ϱ^4) von Kongruenzkurven. Auf den Geraden b_1, b_2 bestimmt (β^2) eine Involution; jedes Paar der Involution trägt ∞^1 Kurven ϱ^4 .

2. Die kubischen Flächen α^3 durch $A_1, A_2, b_1, b_2, c_1, c_2$ bilden einen Büschel (α^3), dessen Basis, ausser jenen vier Geraden, deren Transversalen f_1, f_2 und eine kubische Kurve γ^3 enthält, welche durch A_1, A_2 geht und die Geraden b, c je zweimal trifft.

Jede α^3 bestimmt mit jeder β^2 eine Kurve ϱ^4 . Eine Ebene ε durch c_2 enthält einen durch (α^3) erzeugten Kegelschnittbüschel, mit Basispunkten auf c_1, b_1, b_2 und γ^3 , nebst einem durch (β^2) eingeschnittenen Strahlenbüschel um die Spur von c_1 . Jeder Punkt E von ε kann also, im Allgemeinen, als *Bild* der Kongruenzkurve ϱ^4 betrachtet werden, welche in ihm die Ebene ε trifft.

3. Die Kurven ϱ^4 , welche c_1 in einem Punkte C_1 treffen, werden bestimmt durch die Paare α^3 und β^2 , die sich in C_1 berühren. Der Ort dieser Kurven ist ersichtlich eine Fläche γ_1^5 , mit Doppelgerade c_1 und dreifachem Punkt C_1 .

Die Kurven ϱ^4 , welche b_1 in B_1 treffen, liegen auf der durch B_1 gelegten Fläche β_1^2 .

Die Kurven ϱ^4 durch einen Punkt C von γ^3 bilden den Büschel (ϱ^4) auf der durch C gelegten Fläche β_3^2 .

Die Kurven ϱ^4 welche die Gerade f_1 treffen, liegen auf der durch f_1 gelegten Fläche β^2 .

Die Kurven ϱ^4 , die d_1 in einem ihrer Punkte schneiden, liegen offenbar auf der durch d_1 gelegten Fläche α^3 .

4. Für die *Abbildung* der Kongruenz auf eine durch c_2 gelegte Ebene ε sind die Spuren der Geraden c_1, b_1, b_2 und die ausserhalb c_2 belegene Spur von γ^3 *singuläre Bildpunkte*; sie sollen durch S_0, S_1, S_2, S_3 bezeichnet werden.

Die Gerade $S_1 S_2$ liegt auf einer Fläche von (α^3) , ihre Punkte sind daher die Bilder der auf dieser α^3 liegenden ϱ^4 . Analog enthalten $S_1 S_3$ und $S_2 S_3$ die Bilder der ϱ^4 , welche auf der durch sie gelegten Fläche α^3 liegen.

Die Gerade $S_0 S_k$ wird durch eine sie treffende kubische Raumkurve ϱ^3 zu einer Kongruenzkurve ergänzt; diese zusammengesetzte ϱ^4 wird auf die Punktreihe von $S_0 S_k$ abgebildet.

5. Es soll nun die *Bildkurve* λ betrachtet werden, welche die Spuren E der Kurven ϱ^4 enthält, die sich auf eine Gerade l stützen. Weil l je zwei ϱ^4 einer Fläche β_k^2 ($k = 1, 2, 3$) trifft, sind die drei Punkte S_k Doppelpunkte der Kurve λ .

Die Gerade $S_1 S_2$ enthält noch drei Bildpunkte E , nämlich die Spuren der von l getroffenen Kurven ϱ^4 auf der durch $S_1 S_2$ bestimmten α^3 . Demnach ist λ eine Kurve siebenten Grades. Da l die Fläche γ_2^5 fünfmal schneidet, entspricht λ dem *Symbol* λ^7 ($S_0^5 S_1^2 S_2^2 S_3^2$).

Als rationale Kurve hat sie noch zwei Doppelpunkte; diese sind die Bilder der beiden ϱ^4 , welche l je zweimal treffen, und zwar in den beiden gemeinschaftlichen Paaren der Involutionen, welche (α^3) und (β^2) auf l einschneiden.

Zwei Kurven λ^7 durchsetzen sich in 12 Punkten E ; es gibt demnach zwölf Kongruenzkurven, die zwei beliebig gewählte Geraden treffen.

Der Ort der ϱ^4 , welche eine Gerade l schneiden, ist offenbar eine Fläche Λ^{12} ; auf ihr sind c_1, c_2 *fünffach*, d_1, d_2 *dreifach*, b_1, b_2, f_1, f_2 *zweifach*; γ^3 und die beiden l zweimal treffenden ϱ^4 sind *Doppelkurven*.

Zwei Flächen Λ haben, ausser den vielfachen Linien, 12 Kurven ϱ^4 gemein.

6. Die Transversalen r_3 von c_1, c_2 und γ^3 bilden eine Regelschar $(r_3)^2$ auf der durch γ^3 gelegten Fläche β^2 . Jede r_3 wird durch eine Kurve ϱ_3^3 dieser β^2 zu einer Kongruenzkurve ergänzt.

Auch die Transversalen r_1 von c_1, c_2 und b_1 sind Bestandteile von zusammengesetzten ϱ^4 ; sie bilden eine quadratische Regelschar $(r_1)^2$. Ihre Trägerfläche hat mit Λ^{12} , ausser den Geraden c_1, c_2, b_1 zwölf Geraden r_1 gemein; von diesen treffen zwei die Gerade l ; die übrigen 10 werden je von Kurven ϱ_1^3 ergänzt, welche l schneiden. Der Ort der Kurven ϱ_1^3 ist somit eine Fläche F_1^{10} .

Jede Fläche α^3 enthält drei Geraden r_1 , jede Fläche β^2 deren zwei; die Regelschar $(r_1)^2$ vermittelt daher eine Verwandtschaft (3,2) zwischen (α^3) und (β^2) , deren Erzeugniss aus $(r_1)^2$ und der Fläche F_1^{10} besteht.

Jene (3,2) vermittelt eine (3,2) zwischen den Büscheln (α^3) und (β^2) ,

welche die Flächenbüschel in einer Ebene erzeugen. Die Spuren von b_1, b_2, f_1, f_2 und γ^3 sind Doppelpunkte der durch (a^3) und (b^2) erzeugten Kurve f_1^{12} , denn der durch eine solche Spur gelegten Kurve b^2 entsprechen zwei a^3 . Eine Kurve a^3 enthält die Spuren von drei ϱ^4 und 7 Doppelpunkte von f_1^{12} ; demnach sind die Spuren von c_1 und c_2 fünffache Punkte, und c_1, c_2 sind *vierfach* auf der Fläche F_1^{10} , während b_1 eine *einfache* Gerade ist, b_2, f_1, f_2 und γ^3 hingegen *doppelte Linieën* sind. Aus den gemeinschaftlichen Punkten von f_1^{12} und einer Kurve b^2 ergibt sich schliesslich dass d_1 und d_2 *dreifache* Geraden der F_1^{10} sind.

Die Bildkurve des Systems (ϱ_1^3) hat einen vierfachen Punkt in S_0 , enthält S_1 und den Punkt E auf S_0S_1 , wo die zur Gerade S_0S_1 gehörende ϱ_1^3 diese r_1 trifft. Die betreffende Kurve entspricht somit dem *Symbol* $\varrho_1^6 (S_0^4 S_1 S_2^2 S_3^2)$. Sie trifft eine $\lambda^7 (S_0^5 S_1^2 S_2^2 S_3^2)$, ausserhalb der singulären Punkten, in 12 Punkten E , den Bildern der auf Λ^{12} liegenden Kurven ϱ_1^3 .

In dem Büschel (β^2) gibt es zwei Ebenenpaare; jedes dieser Paare wird durch jede a^3 geschnitten in zwei Kegelschnitten, welche sich auf der Doppelgerade des Paares treffen und eine zusammengesetzte ϱ^4 bilden. Es gibt daher *zwei* Systeme solcher Figuren.

7. Es soll nun die Kurve bestimmt werden, welche die Bilder enthält der Kurven ϱ^4 , die eine Ebene ψ berühren. Diese schneidet jede β^2 in einem Kegelschnitt, der von den auf β^2 liegenden ϱ^4 in den Gruppen einer Involution I^4 getroffen wird. Jede β^2 enthält also sechs Kurven des Systems \mathcal{W} , wonach S_1, S_2, S_3 sechsfache Punkte der Bildkurve sind.

Die durch $S_1 S_2$ gelegte Fläche a^3 erzeugt in ψ eine kubische Kurve; die auf dieser eingeschnittene Involution hat acht Doppelpunkte. Demnach liegen auf $S_1 S_2$ acht Bildpunkte E , und die Bildkurve des Systems \mathcal{W} entspricht dem *Symbol* $\psi^{20} (S_0^{14} S_1^6 S_2^6 S_3^6)$.

Weil sie mit $\lambda^7 (S_0^5 S_1^2 S_2^2 S_3^2)$, ausserhalb der Punkte S , 34 Punkte E gemein hat, liegen die ϱ^4 , welche ψ berühren, auf einer Fläche Ψ^{34} , auf welcher b_1, b_2, f_1, f_2 und γ^3 *sechsfache*, c_1, c_2 *vierzehnfache*, d_1, d_2 *achtfache* Linieën sind.

Da zwei Kurven ψ^{20} 96 Punkte E gemein haben, gibt es 96 Kongruenzkurven, welche *zwei Ebenen berühren*.

8. In einer Mitteilung, welche in *Proceedings*, 31, S. 1071 veröffentlicht wurde, habe ich die Kongruenz betrachtet, welche erzeugt wird durch zwei Büschel (a^3) und (β^2) , deren Basisfiguren zwei Gerade gemein haben, indes die Basis von (a^3) noch eine Raumkurve σ^7 enthält. Wenn man das Verfahren des § 14 auf die jetzt betrachtete $[\varrho^4]$ anwendet, ergibt sich (wie dort), dass eine Ebene von 8 Kurven ϱ^4 *zweimal berührt* und von 18 Kurven *osculiert* wird.

Mathematics. — *Gewisse Kongruenzen von rationalen Raumkurven.* Von
Prof. JAN DE VRIES.

(Communicated at the meeting of November 30, 1929)

1. Vorgegeben seien die Punkte A, B und C_k ($k = 1, 2, \dots, 2n-1$). Die Kegelflächen n^{en} Grades, α^n , durch die Geraden $a_k \equiv AC_k$, welche in AB eine $(n-1)$ fache Erzeugende haben, bilden einen Büschel, (α^n) . Analog gibt es einen Büschel (β^n) , mit $(n-1)$ facher Erzeugenden BA und einfachen Erzeugenden $b_k \equiv BC_k$. Eine Fläche α^n hat mit einer Fläche β^n , ausser $c(AB)$, eine rationale Raumkurve ϱ^{2n-1} gemein, welche die Punkte C_k enthält und $(n-1)$ fache Punkte in A und B besitzt. Eine Ebene durch A schneidet nämlich α^n in n Stralen und β^n in einer Kurve n^{en} Grades, mit $(n-1)$ fachem Punkt A ; daher trifft die betreffende ϱ^{2n-1} diese Ebene ausserhalb A in n Punkten.

Die von den Kurven ϱ^{2n-1} gebildete Kongruenz soll nun untersucht werden. ¹⁾

2. Der Büschel (α^n) enthält $(2n-1)$ zusammengesetzte Flächen, welche aus einer Ebene $\gamma_k \equiv ca_k$ und einem Kegel α_k^{n-1} , mit $(n-2)$ facher Erzeugenden c , bestehen. Der Schnitt einer solchen Fläche mit der analogen aus der Ebene $\gamma_k \equiv cb_k$ und dem Kegel β_k^{n-1} bestehenden Fläche liefert das System von *ausgearteten Kurven*, welche zusammengesetzt sind aus einer festen Kurve ϱ_k^{2n-3} und einem Kegelschnitt ϱ_k^2 durch A, B, C_k und dem Schnittpunkt von ϱ_k^{2n-3} mit der Ebene $a_k b_k \equiv \gamma_k$.

Wenn zwei Flächen α^n und β^n sich in c berühren, *artet* ϱ^{2n-1} aus in c und eine Kurve ϱ^{2n-2} durch A, B und C_k . Der Ort dieser Figuren ist das Erzeugniss einer Verwandtschaft $(n-1, n-1)$ zwischen (α^n) und (β^n) ; weil die $(2n-1)$ Ebenen γ_k ausscheiden, ergibt sich eine Fläche Γ der Ordnung $(2n^2-4n+1)$.

3. Eine Kurve ϱ^{2n-1} trifft die feste, durch c gelegte, Ebene ε , ausserhalb c , in einem Punkt E , der als *Bild* jener Kurve soll betrachtet werden.

Die Spur S_k der Kurve ϱ_k^{2n-3} ist *singulärer Bildpunkt* und vertritt alle aus ϱ_k^{2n-3} und einem Kegelschnitt ϱ_k^2 gebildeten Kongruenzkurven.

Der Kegel α_0^n , welcher die Bildebene ε berührt, enthält die Kurven ϱ^{2n-1} , die er mit dem Büschel (β^n) erzeugt; alle diese Kurven werden in

¹⁾ Für $n=3$ erhält man die bekannte Kongruenz von REYE (kubische Raumkurven durch fünf Punkte).

dem *singulären Punkt* B abgebildet. Analog ist A das *Bild* aller auf dem Kegel β_0^n liegenden Kongruenzkurven.

Die Gerade AS_k enthält die *Bilder* der ϱ^{2n-1} des Kegels α_k^{n-1} ; analog BS_k die *Bildpunkte* der auf β_k^{n-1} liegenden Kurven.

Der Schnittpunkt E_{kl} der Geraden AS_k und BS_l ist das *Bild* der aus AC_k , BC_l und einer Kurve ϱ^{2n-3} zusammengesetzten Kurve.

4. Die *Bildkurve* λ der Kurven ϱ^{2n-1} , die eine *Gerade* l treffen, hat n fache Punkte in A und B , und geht durch die Punkte S .

Eine Gerade e von ε enthält die Bilder der Kurven, welche auf der Fläche E^{2n} liegen, die durch die sich auf c berührenden Flächen α^n und β^n erzeugt wird. Daher enthält e $2n$ Bildpunkte von λ und entspricht diese dem *Symbol* $\lambda^{2n}(A^n B^n S_k)$.

Diese Kurve ist offenbar rational, besitzt daher $(n-1)^2$ Doppelpunkte; diese entsprechen den Kurven ϱ^{2n-1} , welche l zweimal treffen. Ihre Stützpunkte bilden die gemeinschaftliche Paare der beiden Involutionen, welche die beiden Kegelbüschel auf l bestimmen.

Zwei Kurven λ^{2n} haben $(2n^2 - 2n + 1)$ Punkte E gemein; es gibt daher $(2n^2 - 2n + 1)$ Kurven ϱ^{2n-1} , welche *zwei Geraden* treffen.

5. Die Kongruenzkurven, welche die Gerade l treffen, liegen auf einer Fläche A der Ordnung $(2n^2 - 2n + 1)$, welche in c eine Gerade der Ordnung $(2n^2 - 4n + 1)$ besitzt. Die Ebene γ_k hat mit A einen Kegelschnitt ϱ_k^2 und die Geraden c , a_k und b_k gemein; aus $(2n^2 - 2n + 1) - (2n^2 - 4n + 1) - 2 = 2(n-1)$ erhellt, dass a_k und b_k vielfache Geraden der Ordnung $(n-1)$ sind.

Eine durch A gelegte Gerade von γ_k trifft A ausserhalb A in $(n-1) + 1$ Punkten, demnach in $(2n^2 - 3n + 1)$ in A liegenden Punkten. Hieraus ergibt sich dass A und B Punkte der Ordnung $(n-1)(2n-1)$ sind.

Eine nicht auf A liegende ϱ^{2n-1} hat mit A in A und B $2(n-1)^2$ $(2n-1)$ Punkte gemein; da sie A ausserdem nur noch in den Punkten C_k kann treffen, ergibt sich aus

$$(2n-1)(2n^2-2n+1) - 2(n-1)^2(2n-1) = (2n-1)^2,$$

dass C_k $(2n-1)$ fache Punkte von A sind.

Zwei Flächen A haben die Geraden c , a_k , b_k , die Kurven ϱ_k^{2n-3} und $(2n^2 - 2n + 1)$ Kurven ϱ^{2n-1} gemein. Zur Erhärtung möge bemerkt werden, dass

$$(2n^2 - 4n + 1)^2 + 2(2n-1)(n-1)^2 + (2n-1)(2n-3) + \\ + (2n^2 - 2n + 1)(2n-1) = (2n^2 - 2n + 1)^2.$$

6. Die Bildkurve des Systems der Kongruenzkurven welche eine Ebene φ berühren, besitzt Doppelpunkte in S_k , denn es gibt in der Ebene

γ_k zwei Kegelschnitte ϱ_k^2 , welche φ berühren. Auf der Schnittkurve von φ mit α_0^n erzeugen die auf diesem Kegel liegenden ϱ^{2n-1} eine Involution, welche $4(n-1)$ Doppelpunkte hat. Somit sind A und B $4(n-1)$ -fache Punkte der Bildkurve, und diese entspricht dem Symbol $\varphi^{8(n-1)} (A^{4(n-1)} B^{4(n-1)} S_k^2)$.

Weil sie mit einer Kurve $\lambda^{2n} (A^n B^n S_k)$ $8n^2 - 12n + 2$ Punkte E gemein hat, liegen die Kurven des sprachlichen Systems auf einer Fläche Φ der Ordnung $2(4n^2 - 6n + 1)$.

Aus der Anzahl der gemeinschaftlichen Punkte von zwei Kurven $\varphi^{8(n-1)}$ ergibt sich, dass zwei beliebig gewählte Ebenen von $4(8n^2 - 18n + 9)$ Kurven ϱ^{2n-1} berührt werden.

7. Die Ebene φ schneidet den Kegel β_k^{n-1} in einer Kurve, auf der eine Involution $(2n-2)^{\text{en}}$ Grades erzeugt wird durch die ϱ^{2n-2} , welche (α^n) auf β_k^{n-1} bestimmt. Es gibt daher $(4n-6)$ Kurven, welche φ berühren und a_k ist $(4n-6)$ fache Gerade der Fläche Φ .

Ein Kegel α^n hat mit Φ $(4n-4)$ Kurven ϱ^{2n-1} und die Gerade a_k , c gemein. Hieraus erhellt, dass die Gerade c auf Φ $(8n^2 - 20n + 10)$ fach ist.

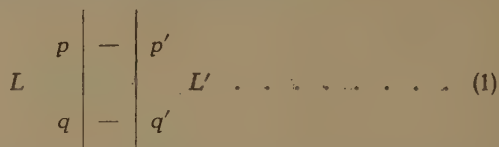
Der Schnitt von Φ mit γ_k besteht aus c , a_k , b_k und zwei ϱ_k^2 . Eine durch A gelegte Gerade von γ_k trifft Φ auf b_k und den beiden ϱ_k^2 noch in $(8n^2 - 12n + 2) - (4n - 4)$ Punkten; demnach sind A und B $(8n^2 - 16n + 6)$ fache Punkte von Φ . Benutzt man eine Gerade durch C_k , so erhellt, dass die Punkte C_k $(8n-10)$ fach sind.

Chemistry. — *Membrane and Osmosis*. III. By F. A. H. SCHREINEMAKERS.

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

Osmosis through a membrane $M(W)$.

We now take the osmotic system (1) in which between the liquids L and L' a membrane $p q q' p'$ is found, absorbing water only. It now depends upon the W -amount of this membrane what will take place at



the beginning. When, namely, the membrane does not yet contain water, it will first absorb it from both liquids; if the membrane already contains water, then several cases may occur; it may for instance give a part of its water to both liquids; etc.

We now imagine, however, that in some way or other we keep the composition of both liquids constant, so that a stationary state will set in after some time; then the membrane will every moment absorb as much water from the one liquid as it gives out to the other liquid.

We now assume that the boundary plane $p q$ of the membrane is practically in equilibrium with the liquid L and $p' q'$ with the liquid L' ; the boundary plane $p q$ then gets a W -amount $= w_0$ and the boundary plane $p' q'$ a W -amount $= w'_0$. As we have seen in the communications¹⁾ M. O. I and M. O. II, these W -amounts w_0 and w'_0 differ of course from the W -amount of the liquids L and L' .

For the sake of concentration we now take $w_0 > w'_0$; it is natural to assume that the water will now diffuse from $p q$ towards $p' q'$ and, therefore, also from the liquid L towards L' .

We can prove that this is indeed what happens; in connection with further considerations (namely when more substances diffuse) we shall deduce this in the following way.

If in system (1) we bring still a second membrane $r s s' r'$, then we get a system such as has been represented in (2). We imagine this membrane $r s s' r'$ resembles the first in every respect. Then the boundary plane $r s$ will also get a W -amount $= w_0$ and the boundary plane $r' s'$ a W -amount $= w'_0$.

¹⁾ F. A. H. SCHREINEMAKERS. These Proceedings 32. 837, 1024 (1929)

We now begin by supposing the four boundary planes enclosed by an impermeable wall. If we now open the boundary plane rs , then the

$$\begin{array}{ccc}
 p & | - & p' \\
 q & | - & q' \\
 L & | & L' \dots \dots \dots (2) \\
 r & | - & r' \\
 s & | - & s'
 \end{array}$$

membrane $rss'r'$ will after some time be practically in equilibrium with the liquid L and will then have a W -amount $= w_0$. Now we close rs and open $r's'$; the membrane will come into equilibrium with the liquid L' and get a W -amount $= w'_0$. As, according to what we have assumed, $w_0 > w'_0$, water will now have passed from the liquid L towards the liquid L' .

So by successively opening and closing rs and $r's'$ we can get a "periodical" current of water, going from L towards L' .

We now open the planes pq and $p'q'$ simultaneously; a "stationary" current of water will now run through the membrane $pqq'p'$. We now are able to prove:

A. the "stationary" and the "periodical" current of water run in the same direction.

For if both currents did not run through the membrane in the same direction, we could with the necessary precautions, regulation of the surfaces of the membranes etc. obtain that the two liquids L and L' did not change their compositions; then we might get an eternal current of water. As we assume that this is not possible, the two currents cannot run through the membrane in opposite direction; consequently they run in the same direction. From this it now follows:

B_1 . when two liquids give a different W -amount to a membrane, the water will diffuse from the liquid, giving the greater W -amount to the membrane towards the liquid, giving the smaller W -amount to the membrane.

B_2 . when two liquids give the same W -amount to a membrane, no water will diffuse.

In order that we may express this result in still an other way, we shall say:

when two liquids give an equal W -amount to a membrane, they will have the same M.W.F. (Membrane-Water-Force);

when two liquids give a different W -amount to a membrane, the liquid, giving the greater W -amount, will also have the greater M.W.F.

Instead of B_1 and B_2 we now may say also:

C_1 . when two liquids have a different M.W.F., the water will diffuse from the liquid with the greater-towards that with the smaller M.W.F.

C_2 . when two liquids have the same M.W.F., then no water will diffuse through the membrane.

In a preceding communication we have deduced:

D_1 . when two liquids have a different O.W.A. (Osmotic-Water-Attraction) then the water will diffuse from the liquid with the smaller-towards the liquid with the greater O.W.A.

D_2 when two liquids have the same O.W.A., then no water will diffuse through the membrane.

If we compare C_1 and C_2 with D_1 and D_2 , we see that with the osmosis of the water the M.W.F. of a liquid plays a part, corresponding to that of its O.W.A.; from this it appears besides what may also be deduced in an other way:

E_1 . when two liquids have the same O.W.A., they will also have the same M.W.F.;

E_2 when two liquids have a different O.W.A., they will also have a different M.W.F.; the liquid with the greater O.W.A. has the smaller M.W.F.

All we have found previously with the aid of the O.W.A., now can be found also with the aid of the M.W.F. We found with the aid of the O.W.A. among other things;

F . when two liquids contain only a single other substance besides water, the water will always diffuse through a membrane $M(W)$ from the liquid with the greater-towards the liquid with the smaller W -amount.

In order now to deduce this also with the aid of the W -amount of the membrane, we take the osmotic system:

$$L(a_1) | M(W) | L(a_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

in which a liquid a_1 is on the left side of the membrane and on the right side a liquid a_2 . In fig. 1 of Comm. M. O. I we imagine them represented by the points a_1 and a_2 ; then the left side liquid has a greater W -amount than the right side liquid.

In Comm. M. O. I we have seen that the W -amount, a membrane $M(W)$ gets in liquids consisting of $W + X$, may be represented by the W -curve of this membrane; we imagine it to be represented in fig. 1 of Comm. M. O. I by the curve $W'w_1w_2X$; from W' till in X this curve falls monotonously.

The liquid a_1 gives a W -amount $= a_1w_1$ to the membrane; the liquid a_2 gives a W -amount $= a_2w_2$ to this same membrane. As the left side liquid now gives a greater W -amount to the membrane than the right side liquid, the water must, therefore, (comp. B_1) diffuse towards the right.

liquids *f*, *g* and *h* have the same *W*-amount as *e*. (comp. 7, 8 and 9 of scheme II).

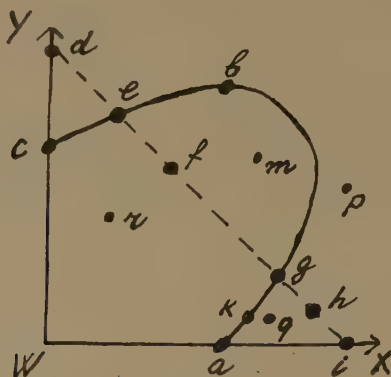


Fig. 1.

all liquids within field *Wid* have a greater *W*-amount than liquid *e*. so the liquids *q*, *k* and *r* have a greater *W*-amount than *e*. (comp. 4, 5 and 6 of scheme II).

all liquids outside field *Wid* have a smaller *W*-amount than liquid *e*; therefore, the liquids *m*, *b* and *p* have a smaller *W*-amount than *e* (comp. 1, 2 and 3 of scheme II).

We now imagine that curve *abc*, running through point *e* is an isotonic *W*-curve. We then have, as was already deduced before:

all liquids of curve *abc* have the same O. W. A. as liquid *e*. As the liquids *b*, *g* and *k* are situated on this curve, no water will consequently pass through the membrane in the systems 3, 6 and 9 of scheme II.

all liquids within field *Wabc* have a smaller O. W. A. than liquid *e*. As the liquids *r*, *m* and *f* are situated within this field and consequently have a smaller O. W. A. than liquid *e*, water must diffuse from these liquids towards *e* (comp. 2, 5 and 8 in scheme II).

all liquids outside field *Wabc* have a greater O. W. A. than liquid *e*; as the liquids *p*, *h* and *q* are situated outside this field and have, therefore, a greater O. W. A. than liquid *e*, water must diffuse from *e* towards these liquids. (comp. 1, 4 and 7 of scheme II).

SCHEME II.

1. $e > p$ →	2. $e > m$ ← *	3. $e > b$ → *
4. $e < q$ → *	5. $e < r$ ← *	6. $e < k$ → *
7. $e = h$ → *	8. $e = f$ ← *	9. $e = g$ → *

We see that the direction in which the water diffuses through a membrane, is not determined by the *W*-amount of the liquids; for as

we have seen previously the O.W.A. of a liquid depends not only on its W -amount, but also on the nature and the concentration of the other substances.

All we have deduced above with the aid of the O.W.A. of the liquids, we can now find also with the aid of their M.W.F. with the aid of the W -amount, these liquids give to the membrane.

We now imagine that fig. 1 (Comm. M. O. II) represents the W -plane of a membrane $M(W)$; curve abc , viz. the projection of the horizontal section $a'b'c'$ will then represent the liquids, giving an equal W -amount to the membrane; we have called this curve an iso $W.M(W)$ -curve.

If we bring a membrane $M(W)$ between two liquids of this curve abc , it follows B_2 (present communication) that no water will diffuse. From this follows the property we have mentioned already in M.O. II, viz:

an iso $W.M(W)$ -curve is also an isotonic W -curve; and the converse: an isotonic W -curve is also an iso $W.M(W)$ -curve.

So we may now assume also that in fig. 1 of this communication curve abc , running through point e is an iso $W.M(W)$ -curve; we then have:

all liquids of curve abc give the same W -amount to the membrane as liquid e . As the liquids b , g and k are situated on this curve, no water will consequently pass through the membrane in the systems 3, 6 and 9 of scheme II.

It appears from fig. 1 (Comm. M. O. II) that all liquids within the field $Wabc$ give a greater W -amount to the membrane than the liquids of curve abc ; from this follows for fig. 1 of this communication:

all liquids within field $Wabc$ give a greater W -amount to the membrane than liquid e . As the liquids m , r and f are situated within this field, it follows with the aid of B_1 , that the water must diffuse from m , r and f towards e (comp. 2, 5 and 8 of scheme II).

It also appears from fig. 1 (Comm. M. O. II) that all liquids outside field $Wabc$ give a smaller W -amount to the membrane than the liquids of curve abc ; from this follows for fig. 1 of this communication:

all liquids outside field $Wabc$ give a smaller W -amount to the membrane than liquid e . As the liquids p , q and h are situated outside this field, it follows with the aid of B_1 , that the water must diffuse from the liquid e towards p , q and h (comp. 1, 4 and 7 of scheme II).

From this we see that with the aid of the W -amount the liquids give to a membrane, the same result is obtained as with the aid of the O.W.A. of the liquids.

The direction in which the water diffuses is determined by the W -amount, the liquids give to the membrane; it is clear that not only the W -amount of these liquids plays a part here, but also the nature and the concentration of the other substances.

We may summarise some of the preceding results as follows:

I. in general the water can diffuse through a membrane $M(W)$ as well positively as negatively; when, however, both liquids are binary, it will diffuse positively only and never negatively.

As the same obtains for any other substance S and a membrane $M(S)$ we can say, therefore:

K. in general a substance S can diffuse through a membrane $M(S)$ as well positively as negatively; when, however, both liquids are binary, the substance S will diffuse only positively and never negatively.

It will not be necessary here to dwell on the fact, that all that has been deduced above, only obtains for a membrane, permeable for one single substance only. For a membrane $M(n)$ namely obtains, as we have already deduced previously:

L. through a membrane $M(n)$ a substance can always diffuse as well positively as negatively; here namely it does not matter whether the liquids are binary or not.

So we may say also:

M_1 . positive osmosis can occur with all membranes and in all systems.

M_2 . with a membrane $M(n)$ negative osmosis can occur in all systems; with a membrane, permeable for one substance only, however it can occur only in systems, containing three or more substances.

Leiden, Lab. of Inorg. Chemistry.

(To be continued.)

Anthropology. — *The Bloodgroups of the South African Dutch.* By
A. PIJPER (Pretoria).

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

About the bloodgroups of the population of the Union of South Africa so far nothing is known with certainty. The sections of this population calling for such investigations are the Bushmen, the Hottentots, the Bantu (commonly called Kaffirs), and the South African Dutch. There would of course be no point in examining immigrants of later date.

The Bushmen and the Hottentots are nearing extinction, and unless their examination is taken in hand at an early date, their case will constitute a lost opportunity. These tribes are quite out of my reach.

The Bantu are quite accessible, and I have just finished collecting sufficient material from these people to base reliable statistics on.

In the mean time I think it worth while to record here the figures I have collected about the South African Dutch, especially as the Anthropological Commission of this Academy is busy collecting figures about the bloodgroups in Holland. Some of these have already been published ¹⁾, and are quoted here in order to facilitate comparison between the two kinds of "Dutch".

I regret that I did not see my way to gather more anthropological information about the individuals whose bloodgroup I determined. The material at my disposal would however not been large enough to warrant any conclusions as to correlations.

My material originated from different sources. Only bearers of names of well-known and recognised old South African Dutch families were included. In married females of course their maiden name only was used. A total of 596 individuals bearing 161 different family names were dealt with. These names are given below ²⁾. I am indebted to Professor L. FOUCHE.

¹⁾ M. A. VAN HERWERDEN, Institut International d'Anthropologie. IIIe Session. Amsterdam 1927.

²⁾ List of names: ACKERMAN, ALBERTS, ALBERTYN, VAN ASWEGEN, BADENHORST, BARNARD, DE BEER, BEKKER, BENEKE, VAN DEN BERG, BESTER, BEUKES, BEZUYDENHOUT, BIERMAN, TER BLANCHE, BOOYSEN, BOSHOF, BOSMAN, BOTES, BOTHA, BOTHMA, BREEDT, BREYTENBACH, BRINK, BRITS, BURGER, BUYS, CELLIERS, COETZEE, CONRADI, CRONJE, DAVEL, DELPORT, DREYER, DROTSKY, DUVENAGE, ELOFF, ENGELBRECHT.

of the Transvaal University College, for the information that all these names occur in the lists of DE VILLIERS (1894)¹⁾, which is a guarantee that the original bearers of these names settled in South Africa before 1795.

Whether all the persons examined can, by virtue of their family name : claim descent from the original settlers who first introduced the name into South Africa, is a question that could only be solved by consulting every individuals family tree, an impossible task. No great error will however be introduced by assuming that such descent has really taken place.

This assumption of ancient descent in the male line still leaves open the possibility of the admixture of blood from more recent arrivals in the female line. In the families under consideration, marriage with a recently arrived female immigrant has probably been a rare occurrence. Inter-marriage was the rule.

For these reasons I believe that my material constitutes a fair sample of the offspring of the original oldest settlers, uninfluenced by other white races, thus representing the old stock of the country, which is usually, but erroneously, referred to as the South African Dutch.

It must be pointed out that the people which go under this name, cannot, and in many cases will not, claim descent from Holland. There is a considerable proportion of purely French and German names amongst them.

A large section of my material came from the Pretoria hospitals, which receive patients from all over the province of Transvaal. The objection that might be raised against employing such material as being "pathological", falls to the ground in view of the ever increasing number of publications in which correlations between bloodgroups and specified diseases are looked for in vain. The persons found in these institutions

ERASMUS, ESTERHUIZEN, FAURE, FERREIRA, FOUCHE, FOURIE, GELDENHUIS, GOOSSEN, GOUWS, GREYLING, GROBLER, GROENEWALD, GROVE, HATTING, HEYNS, VAN HEERDEN, VAN DEN HEEVER, HERBST, HOLTZHAUSEN, HUMAN, JACOBS, DE JAGER, JOOSTE, JOUBERT, KLEINHANS, DE KLERK, KLOPPERS, DE KOCK, KOTZE, KRIGE, KRUGER, DE LANGE, VAN DER LINDE, LIEBENBERG, LINDEQUE, LOGGERENBERG, LOMBARD, LOOTS, LOTTERING, LOUW, LUBBE, MALAN, MALHERBE, MARAIS, MARE, VAN DER MERWE, MEYER, MOSTERT, MYBURGH, MYNHARDT, NAUDE, NEETHLING, NEL, NESER, VAN NIEKERK, NORTJE, OBERHOLTZER, ODENDAAL, OLIVIER, OOSTHUIZEN, OPPERMAN, OTTO, PELTZER, PENTZ, PIENAAR, PIETERSE, DU PLESSIS, DU PLOOY, POTGIETER, DU PREEZ, PRETORIUS, PRINSLOO, RAS, RAUBENHEIMER, VAN REENEN, VAN RENSBURG, RETIEF, RIEKERT, ROETS, VAN ROOYEN, ROUX, LE ROUX, SAAYMAN, VAN SCHALKWIJK, SCHEEPERS, SCHOEMAN, SCHOLTZ, SCHULTZ, SCHUTTE, SLABBERT, SMIT, SNYMAN, VAN STADEN, STEENKAMP, STEYN, STOLTZ, STRYDOM, SWANEPOEL, SWART, SWARTS, TALJAARD, THERON, DU TOIT, VAN TONDER, TRICHARDT, UYS, VENTER, VERMAAK, VERSTER, VILJOEN, DE VILLIERS, VORSTER, DE VOS, VOSLOO, VAN DER WALT, WELGEMOED, WESSELS, VAN DER WESTHUIZEN, DE WET, WOLHÜTER, WOLMARANS, VAN ZYL, ZIETSMAN. The spelling of many of these names shows considerable variations.

¹⁾ Geslachts Register der Oude Kaapsche Familien, gecompileerd door C. C. DE VILLIERS. Kaapstad, 1894.

have the advantage of representing, on the whole, the poorer classes of the community, where old traditions are better preserved, intermarrying is still common, and infusions of strange blood are rare. If, on the other hand, the South African Dutch had admitted an, in any way considerable quantity of native and coloured blood to enter their families, it is probable that just these families would show it.

About fifty university students could be included in the examination through the courtesy of Professor D. E. MALAN, of the Transvaal University College. The rest of the number was made up from personal acquaintances, some members of a learned society, private patients, and hospital nurses.

The technique followed was the macroscopic method, in testtubes, as indicated by SCHIFF ¹⁾. In order to avoid influences of changes in temperatures, all tests were done in an underground room where an even temperature of 20° prevailed, winter and summer.

Testserums were always used fresh, prepared from persons that had already been tested, so as to avoid the use of imported chemically preserved and presumably old commercial serums. Serums that did not give clearcut results were discarded. As a result of a preliminary cross-agglutination between serums and cells of a dozen persons, a provisional classification of these persons was achieved. One of these, who was apparently of the A-group, was then tested at the Lister Institute in London by Dr. H. SCHÜTZE, to whom I here extend my thanks, and the provisional classification was confirmed. This person then served as a control with every new batch of serums that was taken into use. All bloodsamples were tested within a few hours of being taken, preservatives were not used.

The results of the work are given in the following table, to which certain other bloodgroupdistributions are added, for the sake of comparison. (See table on next page.)

The figures for the Hollanders in this table are from the publication by VAN HERWERDEN referred to above. Those for the English and French are from HIRSZFELD ²⁾. The German figures refer to Berlin, and are quoted from HIRSZFELD's book. The Bantu figures are my own.

The results are given separately where more than seven persons of the same family name were examined, without however any direct blood-relationship existing between them.

The table shows that the distribution of the bloodgroups in the South African Dutch is of the Western European type. The biochemical index is lower than that of the English and Hollanders, approaches that of the French, and equals that of the population of Berlin. But the distribution of the groups as a whole differs widely from that of the Germans. In this

¹⁾ F. SCHIFF, *Die Technik der Blutgruppenuntersuchung*, 1926.

²⁾ L. HIRSZFELD, *Konstitutionsserologie und Blutgruppenforschung*. Berlin, JULIUS SPRINGER, 1928.

respect the South African Dutch resemble much more the Hollanders and the French.

COLENBRANDER ¹⁾ has calculated that in 1806 more than 50 % of the colonists were of Hollander extraction, 27 % German, over 17 % French, and about 5½ % were of mixed nationalities. According to COLENBRANDER

	Number tested	O	A	B	AB	Index
BOTHA	18	10	7		1	
VAN DER MERWE	16	6	6	4		
KRUGER	15	4	8	3		
NEL	14	3	10	1		
VENTER	13	6	5	2		
SMIT	12	9	2	1		
COETZEE	10	6	4			
VAN HEERDEN	10	6	4			
PRETORIUS	9	6	3			
DU PLESSIS	8	3	4	1		
Others	471	214	183	59	15	
Total Dutch South Africans	596	273	236	71	16	2.9
Dutch South Africans in percentages		45.8	39.6	11.9	2.7	2.9
Hollanders		46.8	41.7	8.6	3.0	3.9
English		46.4	43.4	7.2	3.1	4.5
French		43.2	42.6	11.2	3.0	3.2
Germans		35.0	44.6	15.0	6.0	2.9
Bantu		53.2	25.3	19.2	2.3	1.3

this last 5½ % included not quite 1 % of coloured blood, introduced by Indian and South African native women.

It might be argued that with such ancestors, the incidence of the A-group amongst the South African Dutch of the present time is somewhat low, and the incidence of the B-group somewhat high. It must be remembered

¹⁾ H. T. COLENBRANDER, *Historie en Leven*, Amsterdam, P. N. VAN KAMPEN en ZOON, IV, p. 48 sqq.

however that these people formed, for a long time, a very small community, in which intermarrying was common. Accidental factors may thus have played an important part from the beginning. The discrepancy is anyhow too small to serve as evidence for the absorption of native blood to any extent into the South African Dutch people.

Pretoria, October 1929.

Physics. — *The thermal expansion of Jena glass 16 III.* By W. H. KEESOM and A. BIJL. (Comm. N^o. 203a from the Physical Laboratory of Leiden.)

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

§ 1. *Introduction.* As appears from Comm. N^o. 188a¹⁾, the agreement between the results of the measurements of VAN AGT and KAMERLINGH ONNES²⁾ and of the measurements of Miss JANSEN³⁾, of the expansion of Jena glass 16 III between 0° and 100° C. is not exact.

From the measurements of the linear expansion by VAN AGT and KAMERLINGH ONNES it follows that the coefficient of cubic expansion between 0° and 100° C. is 235.5×10^{-7} . On the contrary Miss JANSEN deduced from measurements by the weight thermometer method a value 242.4×10^{-7} . As a consequence, doubt also arose about the accuracy of the measurements of the expansion at low temperatures. As the knowledge of this is of great importance for the thermometry of those temperatures, we decided to measure the linear coefficient once again by the method used by VAN AGT and KAMERLINGH ONNES.

This investigation has cleared up only a small part of the above-mentioned difference. Still it seems to be of sufficient importance to publish the results obtained, as publication of the results of a new measurement of the normal boiling point of oxygen, in connection with the problem of fixing the temperature scale for low temperatures, has been waiting for them.

§ 2. *Method and Apparatus.* For the method we refer to Comm. N^o. 176a⁴⁾. The following changes have been made in the apparatus.

The plane parallel windows *W* and *W'*, through which are observed the platinum points *B*, *C*, and *B'*, *C'* respectively, were not sealed directly to the outer wall of the vacuum glass but they were fixed to it by means of ground joints. The same is the case with the

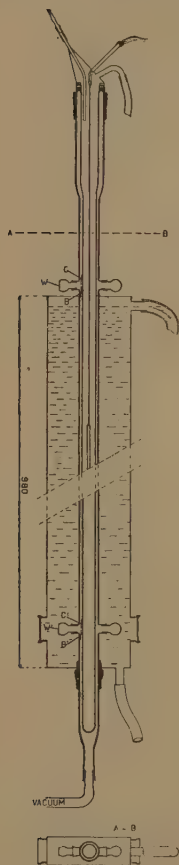


Fig. 1.

¹⁾ These Proceedings 30, 972, note 2, 1927, Comm. Leiden N^o. 188a, p. 5, note 3.

²⁾ These Proceedings 28, 667, 1925, Comm. Leiden N^o. 176a.

³⁾ Communicated in these Proceedings 30, 972, 1927, Comm. Leiden N^o. 188a, p. 5.

⁴⁾ Comp. also these Proceedings 29, 786, 1926, Comm. Leiden N^o. 182a and these Proceedings 30, 576, 1927, Comm. Leiden N^o. 185c.

windows standing diametrically opposite. By this the vacuum can be better maintained in the vacuum-jacket.

Particular care has been spent on the measurement at 100° C. The tube was filled with water, that was kept boiling by a heating-coil. The temperature of the water at the bottom of the tube was determined by means of a Pt-thermometer enclosed in a long glass tube, part of which was thin-walled. The temperature at the top was determined with a mercury thermometer.

During a measurement for which the water-jacket of Comm. No. 176a was used, a small increase in the temperature of the outer wall of the vacuum glass was observed. This was due to the circumstance that the part of the outer wall, of importance for the measurement, was not wholly surrounded by the water-jacket. On the contrary a part of it, particularly at the bottom, projected out of the water-jacket¹⁾. In order to correct this a copper water-jacket *K* was constructed, which surrounded the lower windows also. At the height of these lower windows in the vacuum glass two plane parallel windows were made in the wall of the water-jacket.

For the temperature determination at other temperatures a Pt-thermometer was suspended half way up in the vacuum glass.

§ 3. *Measurements* were made at temperatures of liquid oxygen, hydrogen, ethylene, of boiling water, and after this again at the temperature of liquid oxygen.

The length of the inner wall (more exactly the distance between the platinum points) was at first 931.7 mm., afterwards 933.3 mm.

From the changes in the difference in length between inner and outer tubes, the following values for the expansion of 1 Meter Jena glass between the temperatures t_1 and t_2 were calculated :

TABLE I.

Expansion of Jena glass 16 III		
t_1	t_2	Δl mm/M
15.0° C.	100.0° C.	0.681
"	— 102.8 "	— 0.794
"	— 182.6 "	— 1.189
"	— 252.7 "	— 1.311

¹⁾ For the measurements at low temperatures the heat conduction through the vacuum-jacket is considerably smaller, and a calculation, founded on the known heat transport, shows that this circumstance may be neglected. A measurement at the temperature of liquid oxygen, that served as a control, confirmed this.

§ 4. These results can be represented by a formula of the form :

$$\Delta l = l_0 \left\{ a \left(\frac{t}{100} \right) + b \left(\frac{t}{100} \right)^2 + c \left(\frac{t}{100} \right)^3 + d \left(\frac{t}{100} \right)^4 \right\} \times 10^{-6},$$

in which ¹⁾ :

$$a = 722.0, \quad b = 51.6, \quad c = 7.49, \quad d = 10.14.$$

Table II gives a comparison between the values derived from this and the values of VAN AGT and KAMERLINGH ONNES :

TABLE II.

Expansion of Jena glass 16 III.			
t_1	t_2	v. A. and K. O.	K. and B.
0° C.	100° C.	0.783 ³	0.791 ²
"	— 103 "	— 0.678	— 0.686
"	— 183 "	— 1.085	— 1.081
"	— 253 "	— 1.201	— 1.203

Generally the agreement between both series of observations may be called good ; that at the temperatures of liquid oxygen and liquid hydrogen is very good, at the temperatures of liquid ethylene and boiling water there is a small difference.

§ 5. *The coefficient of cubic expansion.* We have also repeated the measurement of the coefficient of cubic expansion between 0° and 100° C. by the method of the weight thermometer, with the vessel of 300 cm³. capacity mentioned in Comm. N^o. 188a. We obtained with 2 measurements 242.2 and 242.0 $\times 10^{-7}$, on the average 242.1 $\times 10^{-7}$. Just as in Comm. N^o. 188a, we accepted as the expansion coefficient of mercury : 1826.0 $\times 10^{-7}$. The agreement with the result of Miss JANSEN, who found for this vessel 241.8 $\times 10^{-7}$, is very satisfactory.

§ 6. From the results obtained in §§ 4 and 5, it appears that the difference between the value of the coefficient of cubic expansion between 0° and 100° C. obtained by direct measurement, namely 242.1 $\times 10^{-7}$, and the value derived from the coefficient of linear expansion, namely 237.5 $\times 10^{-7}$ is smaller than formerly. However it has not yet wholly disappeared. The investigation of the cause of this difference will be continued.

¹⁾ For the coefficients which follow from the measurements of VAN AGT and KAMERLINGH ONNES see Comm. Leiden N^o. 188a p. 6 note.

Physics. — *New determination of the normal boiling point of oxygen.*

By W. H. KEESOM, Miss H. VAN DER HORST and Miss A. F. J. JANSEN. (Comm. N^o. 203*b* from the Physical Laboratory at Leiden.)

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

§ 1. *Introduction.* Already on two occasions the normal boiling point has been determined at Leiden, namely by KAMERLINGH ONNES and BRAAK¹⁾ in 1908 and by CATH²⁾ in 1918.

The results of these measurements do not agree exactly with each other. KAMERLINGH ONNES and BRAAK give a value of -182.986° C. (Celsius-Avogadro scale). If however in accordance with a remark of CATH³⁾, we accept 0.0036628 for the pressure coefficient of the hydrogen thermometer with icepoint pressure 1100 mm we obtain for the normal boiling point, -182.981° C. If a further correction is applied, — so that the result represents the indications of the hydrogen thermometer when using the value of the thermal expansion of glass, given by VAN AGT and KAMERLINGH ONNES⁴⁾ — this temperature comes to -182.970° C. This temperature refers to the Celsius-Avogadro scale, which is derived from the scale of the normal hydrogen thermometer, on the basis of $\alpha_{nH_2} = 0.0036627$, by applying to it the corrections calculated by KAMERLINGH ONNES and BRAAK⁵⁾.

CATH gives -182.95° C. When calculated with the value of the expansion of glass given by VAN AGT and KAMERLINGH ONNES, it comes to -182.939° C. For the calculation of this temperature 0.0036614 was taken for the fundamental pressure coefficient of the helium thermometer with an ice-point pressure 1000 mm. If instead we accept for it 0.0036611, the value given by KEESOM and Miss VAN DER HORST⁶⁾, the temperature becomes -192.954° C. This temperature refers to the Celsius-Avogadro scale, derived from the normal helium thermometer, on the basis of $\alpha_{nHe} = 0.0036611$ by applying to it the correction⁷⁾ calculated by KAMERLINGH ONNES⁸⁾.

¹⁾ These Proceedings 11, 333, 1908, Comm. Leiden N^o. 107*a*.

²⁾ These Proceedings 21, 656, 1918, Comm. Leiden N^o. 152*d*.

³⁾ Comm. Leiden N^o. 152*d*, p. 48, note 1.

⁴⁾ These Proceedings 28, 667, 1925, Comm. Leiden N^o. 176*a*.

⁵⁾ These Proceedings 10, 429, 1907, Comm. Leiden N^o. 101*b*.

⁶⁾ These Proceedings 30, 970, 1927, Comm. Leiden N^o. 188*a*.

⁷⁾ These Proceedings 10, 589, 1907, Comm. Leiden N^o. 102*b*.

⁸⁾ Probably CATH has derived this correction from the column $(\Delta t)_b$ of table I of Comm. N^o. 102*b*. If this really is the case, then the value mentioned in the text must be further increased by $+0.014$ (thus giving -182.940° C.) in order to be comparable with the value obtained in this communication, for which the correction is derived from the table given by CATH and KAMERLINGH ONNES, Comm. N^o. 156*a* (also given in Suppl. N^o. 51*a* table X*a*).

Also at Berlin the boiling point of oxygen has been determined twice, namely by HENNING ¹⁾ in 1914 and by HENNING and HEUSE ²⁾ in 1924. HENNING obtained a value of -182.97°C. , HENNING and HEUSE -183.00°C. The measurements of 1914 are founded on observations by means of the hydrogen thermometer, the measurements of 1924 on observations by means of the helium thermometer. In both cases the authors corrected to the thermodynamic scale.

We decided to make a new determination of this boiling point, because the two values, obtained in Leiden, do not agree satisfactorily, and there is also a marked difference between those values and the latest value obtained in Berlin. Also the normal boiling point of oxygen is of great importance for the problem of fixing an international temperature scale ³⁾.

The matter was all the more important since we now could use for the measurements the same helium thermometer, as was employed for determining the fundamental pressure coefficient ⁴⁾.

The measurements were made in 1927. For the final decision of the results, however, we have waited for the further investigation of the thermal expansion of Jena glass 16 III ⁵⁾. As to the expansion between 0° and 100°C. that investigation has cleared up only a small part of the difference between the results, obtained by VAN AGT and KAMERLINGH ONNES ⁶⁾, by measuring the linear coefficient, and those obtained by one of us ⁷⁾ by the method of the weight thermometer. Nevertheless the value of the expansion between -183°C. and 0°C. obtained by VAN AGT and KAMERLINGH ONNES has been found to be exact. So we consider that for this investigation we can use with confidence this value of the expansion of glass ⁸⁾.

§ 2. For these measurements there were suspended in a bath of liquid oxygen, that was stirred by means of a mechanical valve stirrer: a vapour pressure apparatus ⁹⁾, filled with pure oxygen; the helium thermometer T_3 with reservoir of 108 cm^3 (see Comm. N^o. 188a, § 2); besides three

¹⁾ F. HENNING, *Ann. d. Phys.* (4) **43**, 282, 1914.

²⁾ F. HENNING und W. HEUSE, *Zs. f. Phys.* **23**, 105, 1924.

³⁾ Comp. for this a communication of one of us, *Comm. Leiden, Suppl.* N^o. 67b, which will soon appear in "Physica".

⁴⁾ W. H. KEESOM and Miss H. VAN DER HORST, *These Proceedings* **30**, 970, 1927, *Comm. Leiden*, N^o. 188a.

⁵⁾ W. H. KEESOM and A. BIJL, *These Proceedings*, **32**, 1164, 1929; *Comm. Leiden*, N^o. 203a.

⁶⁾ *These Proceedings* **28**, 667, 1925, *Comm. Leiden* N^o. 176a.

⁷⁾ *These Proceedings* **30**, 970, 1927, *Comm. Leiden* N^o. 188a, p. 5.

⁸⁾ If we suppose that the uncertainty in the expansion of glass between -183°C. and 0°C. is proportional to the difference between the values for the expansion between 0°C. and 100°C. , obtained by the two methods mentioned, this would cause an uncertainty of 0.006 degrees in the boiling point of oxygen.

⁹⁾ See *Comm. Leiden* N^o. 152d, p. 46.

platinum thermometers, of which one served for fixing and maintaining the temperature.

For the fundamental pressure coefficient of helium we used the value 0.0036611, obtained in Comm. N^o. 188a. For the expansion of glass between -183° C. and 0° C. we used the value, obtained by KEESOM and BIJL, which nearly agrees with the value of VAN AGT and KAMERLINGH ONNES. The correction to the Celsius-Avogadro scale was derived from Comm. N^o. 156a, table V (conform to Suppl. N^o. 51a table Xa).

The oxygen was prepared, by the method usual at Leiden¹⁾, by heating $KMnO_4$.

§ 3. *Results.* The results of the measurements are given in table I.

TABLE I

Vapour pressures of oxygen			
Date	Temperature 0° C.	Pressure mm Hg at normal gravity	0—C degrees C
17 Nov. 1927	—182.628	789.234	+ 0.004
" " "	—182.953	762.122	0
" " "	—183.172	744.033	+ 7
18 Nov. 1929	—183.994	684.238	+ 10
" " "	—183.515	719.569	— 12
" " "	—182.957	761.731	0

These results can be represented by the formula, derived by means of least squares :

$$t = -182.977 + 0.01231 (p - 760) - 0.00001624 (p - 760)^2,$$

where p is given in mm. The column 0 — C gives the difference between observed and calculated temperatures.

The normal boiling point of oxygen is thus obtained as

$$-182.977^{\circ} \text{ C.}$$

§ 4. Hence the three determinations, performed at Leiden, gave the following values :

KAMERLINGH ONNES and BRAAK	—182.970° C.
CATH	—182.954 "
K., v. D. H. and J.	—182.977 "

¹⁾ Comm. Leiden N^o. 117, p. 46 and H. A. KUYPERS, Diss. Leiden, 1924.

Owing to the uncertainty of the reduction of the two former determinations to the temperature scale now employed, the present result was given a "weight" 2 in obtaining the average. Whence the mean normal boiling point comes to

$$-182.97^{\circ} \pm 0.010^{\circ} \text{ C.}$$

We conclude further, that the normal boiling point of oxygen can be reproduced with a mean error of ± 0.01 degree, and that it is suitable as a basic point on the temperature scale to that degree of accuracy.

Physics. — *Resistance thermometry at the temperatures of liquid helium.*

By W. H. KEESOM and J. N. VAN DEN ENDE. (Comm. N^o. 203c from the Physical Laboratory at Leiden).

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

§ 1. *Introduction.* For several measurements, e.g. for measurements of the specific heat, it is desirable, to have at one's disposal, even for the temperature-range of liquid helium, a secondary thermometer, that indicates quickly. As such we can consider first of all the resistance thermometer. Previously, use has been made of the fact, that at the temperatures mentioned, the resistance of constantin and manganin changes sufficiently to be used for the thermometry of those temperatures¹⁾.

However a difficulty in using these wires was that the icepoint-resistance did not stay constant; after cooling it often appeared that a discontinuous change had taken place. Particularly it appeared that magnetic fields could cause disturbances. Thus we found for a constantin wire, that its resistance undergoes a relatively large change under the influence of a magnetic field, and that this change does not entirely disappear on switching off the field.

Therefore we have looked for other alloys, the resistance of which changes sufficiently in the temperature-range of liquid helium, so that they can serve as resistance thermometers, and on which magnetic fields have no disturbing influence.

§ 2. We investigated the following alloys: platinum-silver, platinum-10 % iridium, brass, phosphor-bronze, furnished by HARTMANN and BRAUN A. G. in 1928, and "technically pure" platinum, furnished by HERAEUS in 1927.

The diameter of the wires was ca. 0.05 mm. They were bifilarly wound round glass, fastened and insulated in a celluloid layer, protected by paper and provided with conducting wires of copper. The wires were pre-cooled several times, but not annealed.

The resistances were measured at the temperatures of melting ice, liquid air (for orientation), liquid hydrogen and liquid helium.

§ 3. *Results.* The wires *Pt-Ag*, *Pt-Ir* and Techn. *Pt* showed a continual change of the resistance with temperature. In the region of liquid

¹⁾ H. KAMERLINGH ONNES and G. HOLST. These Proceedings, 17, 508, 1914. Comm. Leiden N^o. 142a.

This particular behaviour of the resistance at the temperatures of liquid helium is probably due to a small impurity caused by tin, which could be detected with the aid of the spectrograph. Other supraconductors were not found with the spectrograph.

Phosphor-bronze. For the change of the resistance down to the temperatures of liquid hydrogen see table I. From 20.4 to 16.2° K. the resistance changes only very slightly. Table IIa gives the results of the measurements in liquid helium of the wire *Ph-br* I (for which also the data given in table I are available), with icepoint-resistance 34.4 Ω , made on Dec. 20th '28, and table IIb gives the results of the measurements in the cryostat for the lowest temperatures¹⁾, made on May 31th '29. The temperatures are derived from the vapour pressure of helium, on the basis of the measurements of KEESOM and WEBER with NØRGAARD²⁾, and with SCHMIDT³⁾.

TABLE IIa.

Resistance of Phosphor-bronze		
T °K.	R/R ₀	
	Magnetic field off	Magnetic field on (150 gauss)
4.237	0.7725	—
3.581	0.7439	0.7448
2.916	0.7156	0.7170
2.396	0.6944	0.6962
1.823	0.6728	0.6752
1.507	0.6625	0.6652
1.257	0.6536	—
1.249	—	0.6572

From the data given in the tables IIa and IIb it appears that the resistance of the phosphor-bronze wire *Ph-br* I changes pretty nearly linearly in liquid helium. The relative change in this temperature region is much larger⁴⁾ than has previously been obtained for any other alloy: e.g. it is

¹⁾ These Proceedings, 31, 985, 1928. Comm. Leiden N^o. 195c.

²⁾ These Proceedings, 32, 864, 1929. Comm. Leiden N^o. 202b.

³⁾ Soon to be published in these Proceedings.

⁴⁾ We leave open the question whether this particular decrease of the resistance at the temperatures of liquid helium is due to a small admixture of a supraconductor or not.

TABLE IIb.

Resistance of Phosphor-bronze	
T °K.	R/R_0
4.218	0.7737
4.215	0.7738
1.383	0.6588
1.089	0.6490
1.060	0.6474
1.033	0.6465
0.995	0.6470
0.994	0.6463

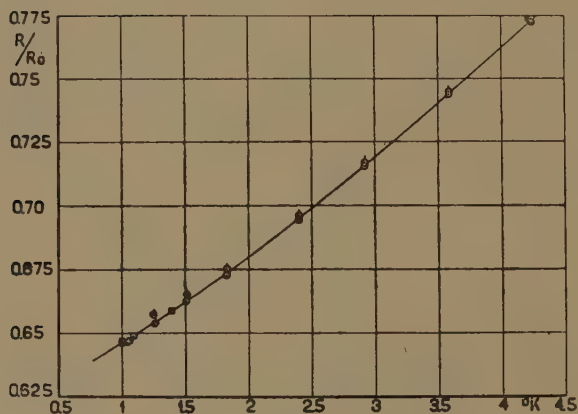


Fig. 2.

○ 20 Dec. 1928. Resistance without magnetic field.

◐ " " " " in " " of 150 gauss.

□ 31 May 1929 " without " "

ca. 55 times as large as for constantin. This was entirely confirmed by two other phosphor-bronze wires on Nov. 13th 1929. The change of the resistance appears to be quite reproducible. The influence of a magnetic field of 150 gauss appears to be relatively small and does not cause a lasting disturbance.

It appeared that a phosphor-bronze wire (*Ph-br* II), that was pre-

annealed, behaved in an entirely different way. Its resistance did not appear to undergo this important change at the temperatures of the liquid helium. In fact it differed by little from that in liquid hydrogen.

We conclude that phosphor-bronze, that has not been annealed, is extremely suitable for use as a secondary thermometer in the liquid helium range of temperatures.

Physics. — *La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux uniaxes de terres rares.* Par M. H. A. KRAMERS.

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

§ 1. *Introduction.*

Les expériences de JEAN BECQUEREL¹⁾ ont montré que les cristaux de terres rares, dont l'axe est orienté parallèlement à la direction du champ magnétique, révèlent aux basses températures une forte rotation du plan de polarisation de rayons lumineux parallèles au champ. Cette rotation est de sens négatif (sens opposé à celui qu'on trouve d'ordinaire), et augmente fortement quand la température diminue; elle est d'origine paramagnétique²⁾. Aux températures assez basses elle n'est plus proportionnelle au champ, mais elle s'approche d'une valeur de saturation.

Pour la tysonite (fluorure de La et de Ce) l'angle de rotation ϱ peut être représenté très exactement par la formule³⁾:

$$\varrho = \varrho_{\infty}(T) \operatorname{tg} \operatorname{hyp} . \frac{n \mu_B H}{k T} (1)$$

$\varrho_{\infty}(T)$ représente la valeur de saturation qui varie encore avec la température, tandis que μ_B , H , k et T représentent respectivement le magnéton de BOHR, l'intensité du champ, la constante de BOLTZMANN et la température absolue.

La grandeur n est un nombre qui, pour la tysonite, est égal à 1 dans les limites des mesures.

Dans le cas où l'axe du cristal est perpendiculaire au champ, une rotation paramagnétique de sens négatif a pu aussi être observée, même à la température du laboratoire⁴⁾. Aux très basses températures, bien que les mesures aient été moins précises que celles relatives à la direction de l'axe, une déviation de la loi linéaire a été constatée avec certitude⁵⁾ et la formule (1) peut encore représenter les résultats dans les limites des mesures quand on fait $n = 1$. De plus, à mesure que la température s'abaisse, la rotation normale à l'axe diminue plus que la

1) JEAN BECQUEREL, le Radium t. 5 (1908) p. 12.

2) JEAN BECQUEREL, loc. cit. — JEAN BECQUEREL and H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N^o. 103 (1908), § 12, Proc. Ac. Amst. février 1908. — R. LADENBURG Zs. f. Phys. t. 34 (1925), p. 898; t. 36 (1927) p. 168. — J. BECQUEREL et W. J. DE HAAS, Comm. Leiden, N^o. 193a (1928); Zs. f. Phys. t. 52, (1929), p. 678.

3) JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, loc. cit.

4) JEAN BECQUEREL, Comm. Leiden N^o. 191c (1928), Zs. f. Phys. t. 52 (1929), p. 342.

5) JEAN BECQUEREL, et W. J. DE HAAS. Ces expériences n'ont pas encore été publiées.

rotation parallèle à l'axe, pour une même valeur de $\frac{H}{T}$ (le rapport $\frac{\varrho_{\perp}}{\varrho_{\parallel}}$, égal à 0.83 à 293° K, tombe à 0,2 environ à 1°,7 K.).

Pour le xénotime (phosphate de Y, Er, Gd) la rotation ¹⁾ est beaucoup moins grande; d'autre part avec les champs qu'on a pu atteindre (ca. 27000 Gauss) elle s'est approchée bien plus vite de la valeur de saturation. À 14° K. les mesures ont pu être bien représentées par la formule (1) avec n égal à 7 environ; à 4°,2 on pourrait encore, tant bien que mal, représenter les résultats par la même formule, mais avec n un peu plus petit. Cependant aux températures au dessous de 4° il fut constaté qu'une formule du type (1) ne convient certainement plus; tandis que la valeur de saturation reste encore sensiblement égale à celle obtenue pour 4°,2 les valeurs de ϱ correspondant à une certaine valeur de $\frac{n\mu_B H}{kT}$ sont, pour des champs moins forts, notablement plus petites que celles données par (1).

JEAN BECQUEREL a démontré ²⁾ que plusieurs propriétés magnétiques des lignes d'absorption dans les cristaux uniaxes de terres rares mènent à la conclusion que les ions métalliques se trouvent dans un champ électrique très fort, symétrique par rapport à l'axe du cristal. ³⁾ Dans cet article nous examinerons, à l'aide de la théorie atomique moderne, la rotation magnétique du plan de polarisation dans ces cristaux, en tenant compte de ce champ électrique; dans deux autres articles les résultats obtenus seront comparés avec les mesures. ⁴⁾ ⁵⁾ Ce qui suit se divise en trois §. Voici un résumé de l'essentiel de ces chapitres.

§ 2. La présence d'un champ électrique de symétrie cylindrique conduit immédiatement à la formule (1) pour la rotation du plan de polarisation quand l'axe du cristal et la direction du champ magnétique sont parallèles.

§ 3. Dans des circonstances spéciales il faut s'attendre à une rotation paramagnétique obéissante à la formule (1), dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe du cristal.

¹⁾ JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS. Proc. Ac. Amsterdam. Vol. 32, (p. 1199).

²⁾ JEAN BECQUEREL. Proc. Acad. Amsterdam. Vol. 32 N°. 6, (1929); Comm. Leiden, Suppl. N°. 68a; Zs. für Phys. t. 58 (1929). p. 205.

³⁾ Après rédaction de cet article, j'ai appris que M. RITA BRUNETTI, dans des articles antérieurs, avait reconnu que diverses propriétés des cristaux de terres rares peuvent s'expliquer en admettant l'influence d'un champ électrique interne. (Rend. Accad. D. Lincei vol. VII Série 6 1^{re} sem. fasc. 3 p. 238 (1928) — id. vol. IX Série 6 1^{re} sem. fasc. 9 p. 754 (1929)).

⁴⁾ H. A. KRAMERS et JEAN BECQUEREL, Proc. Ac. Amst. Vol. 32, (p. 1190).

⁵⁾ JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS et H. A. KRAMERS, Proc. Ac. Amst. Vol. 32, (p. 1206).

§ 4. En supposant l'axe du cristal et le champ magnétique parallèles une petite déviation de la symétrie cylindrique dans le champ électrique donnera lieu à des déviations de la formule (1) dans la région des températures très basses. Cette formule doit être remplacée par :

$$q = q_{\infty}(T) \frac{n\mu_B H}{\sqrt{(n\mu_B H)^2 + K^2}} \operatorname{tg hyp.} \frac{\sqrt{(n\mu_B H)^2 + K^2}}{kT} \quad (2)$$

Dans cette formule la constante K est liée à la partie non-cylindrique susdite du champ électrique.

§ 2. Champ électrique à symétrie cylindrique. Champ magnétique parallèle à l'axe.

Les atomes des terres rares sont dans le cristal à peu près dans l'état des ions trivalents. Les électrons qui causent le magnétisme sont du type 4_3 (4_4 dans l'ancienne terminologie de BOHR); ils se trouvent dans la région interne de l'atome et leur état, en première approximation, est le même que si l'ion était libre. L'état de la couche 4_3 sera tout de même sujet à l'action du champ électrique créé par les autres ions dans le cristal. L'énergie potentielle U d'un électron de ce champ pourra être développée en une série de polynômes harmoniques homogènes u_k ($k =$ degré du polynôme) des coordonnées cartésiennes x, y, z

$$U = u_1 + u_2 + \dots u_k + \dots \quad (3)$$

La force résultante exercée sur l'ion, qui ne dépendra pratiquement que de u_1 , doit s'annuler, de sorte que nous pourrions égaler u_1 à 0. Reste donc comme terme principal dans (3) le polynôme du deuxième degré u_2 , et nous écrivons :

$$U = ax^2 + by^2 + cz^2 + dyz + ezx + fxy. \quad a + b + c = 0 \quad (4)$$

Dans un cristal uniaxe le potentiel ne pourra jamais être exactement cylindriquement symétrique par rapport à l'axe, parce qu'il devra réfléchir la symétrie propre au cristal. Le degré de u_2 est toutefois trop petit pour que ce polynôme puisse présenter des déviations d'une symétrie cylindrique qui correspondraient à la symétrie d'un cristal trigonal ou hexagonal. Cela signifie que pour ces cristaux U doit prendre la forme :

$$U = A(x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (5)$$

si l'axe du cristal coïncide avec l'axe de z . On pourra affirmer la même chose pour la plupart des cristaux qui appartiennent au système tétragonal ¹⁾.

Dans ce qui suit nous parlerons d'un champ électrique positif ou négatif, selon que la constante A dans (5) est positive ou bien négative. Ici nous faisons remarquer déjà que dans le § 3 (p. 1194) de l'article suivant on

¹⁾ Plusieurs questions qui se rattachent à la relation entre la forme générale de U et la symétrie du cristal sont examinées dans un mémoire récent de Mr. BETHE, dont j'ai eu connaissance après la rédaction de cet article. (Annalen der Physik V. 3. (1929) p. 133).

trouve pour A dans le xénotime une valeur telle que l'influence du champ sur l'énergie de la couche 4_3 devient de l'ordre de grandeur de 0.5 Volt. Selon la théorie des spectres il existe un grand nombre de configurations d'une couche incomplète d'électrons 4_3 ; à chaque configuration correspond une certaine valeur du nombre quantique j du moment d'impulsion résultante, et un degré de dégénérescence $2j + 1$. À une telle configuration T_j correspondra ainsi un système de $2j + 1$ „fonctions propres” $\varphi_m (m = -j, -j + 1, \dots, +j)$.

Nous choisissons ces fonctions de telle façon que $\varphi_m^{(j)}$ corresponde à un moment d'impulsion $m \frac{h}{2\pi}$ autour de l'axe des z .

Sous l'action du champ électrique T_j se décompose en un certain nombre de niveaux d'énergie et la grandeur des décompositions est déterminée en première approximation par les valeurs des intégrales:

$$U_{m'm} = \int \varphi_{m'}^* U \varphi_m d\omega \dots \dots \dots (6)$$

où l'intégration porte sur toutes les coordonnées des électrons qui forment la couche.

À cause de la symétrie axiale nous savons que les fonctions $\varphi_m^{(j)}$ sont précisément adaptées à cette décomposition (c.à.d. $U_{m'm} = 0$ quand $m' \neq m$).

À l'aide de considérations empruntées à la théorie de la représentation des groupes par des substitutions linéaires, on prouve assez aisément que le déplacement ΔW_m de l'énergie de l'état correspondant à $\varphi_m^{(j)}$ sera représenté d'une façon générale par la formule:¹⁾

$$\Delta_E W_m = AC \{ 3m^2 - j(j+1) \} \dots \dots \dots (7)$$

du moins si ces déplacements sont petits par rapport à la distance du niveau T_j aux niveaux voisins de l'ion libre. La constante C dépendra de la configuration des électrons dans l'état T_j , et pourra prendre en général des valeurs tant positives que négatives (y compris la valeur nulle). On voit que le plus bas des niveaux correspondra soit à la valeur maximale de $|m|$ ($|m| = j$, $AC < 0$) soit à la valeur minimale ($|m| = 0$ ou $1/2$, $AC > 0$).

Si l'énergie de T_j ne diffère pas beaucoup de l'énergie d'une autre configuration $T'_{j'}$ de l'ion libre, on s'attendra en général à une interaction entre les niveaux provenant de T_j et ceux provenant de $T'_{j'}$. Cette interaction qui augmentera à mesure que A augmente, pourra être appelée un effet PASCHEN-BACK électrique. Toutefois chaque niveau sera encore caractérisé par une certaine valeur de m , qui déterminera le moment d'impulsion autour de l'axe et les niveaux continueront à former des paires coincidentes, qui correspondront toujours à deux valeurs de m

¹⁾ Cette formule a été déjà donnée, sans preuve rigoureuse, par W. PAULI, Handbuch der Physik, t. 23, p. 252, formule (86), (1926).

égales mais de signes contraires. Cependant l'expression (7) ne restera plus valable.

Ces considérations donnent une base suffisante pour déduire l'expression (1) exprimant la rotation magnétique parallèle à l'axe. Nous admettons que le plus bas des niveaux énergétiques qui existent pour la couche 4_3 , dans le champ électrique, se trouve à une distance des autres niveaux grande par rapport à kT , où T représente la température à laquelle les mesures sont effectuées. On pourra affirmer alors que tous les atomes se trouveront dans cet état que nous désignerons par $T_{j, |m|}$. Dans ces conditions, sous l'influence d'un champ magnétique H parallèle à l'axe $T_{j, |m|}$ se décomposera d'une façon symétrique en deux niveaux qui correspondent à $m = \pm |m|$, et par suite le déplacement sera donné par

$$\Delta_H W_m = g m \mu_B H \dots \dots \dots (8)$$

où $\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi mc}$ représente le magnéton de BOHR, tandis que g est un facteur de LANDÉ généralisé.

Si l'on est encore loin d'un effet PASCHEN—BACK électrique, g ne sera autre chose que le facteur de LANDÉ généralisé qui caractérise le magnétisme de l'ion libre. La formule (8) n'est valable que quand nous sommes encore très éloignés d'un effet PASCHEN—BACK magnétique; avec les valeurs de H qu'on peut atteindre, ce sera le cas ordinaire.

L'atome dans un des états $m = \pm |m|$ donnera lieu à une dispersion des ondes circulaires droites qui en général diffèrera beaucoup de celle des ondes circulaires gauches. Si nous négligeons le déplacement ZEEMAN des lignes d'absorption dans le champ magnétique (effet diamagnétique), la dispersion des ondes droites causée par l'état $T_{j, +|m|}$ sera la même que celle des ondes gauches causée par l'état $T_{j, -|m|}$, et inversement. Cela se déduit immédiatement des propriétés de symétrie d'un champ magnétique homogène. Représentons par $-q_\infty$ la rotation du plan de polarisation, à laquelle les atomes dans le cristal donneraient lieu s'ils se trouvaient tous dans l'état $T_{+|m|}$; si, au contraire, ils se trouvaient tous dans l'état $T_{-|m|}$, la rotation serait donc $+q_\infty$. Or, pour un champ et une température donnés, la loi de BOLTZMANN prévoit que les deux états seront présents dans le rapport

$$e^{-\alpha} : e^{\alpha} \quad , \quad \alpha = \frac{g|m|\mu_B H}{kT} \dots \dots \dots (9)$$

On trouve donc pour la rotation résultante du plan de polarisation:

$$q = q_\infty \frac{-e^{-\alpha} + e^{\alpha}}{e^{-\alpha} + e^{\alpha}} = q_\infty \operatorname{th} \alpha = q_\infty \operatorname{th} \frac{g|m|\mu_B H}{kT} \dots \dots \dots (10)$$

Naturellement cette loi ne sera valable que si les niveaux $\pm |m|$ sont suffisamment éloignés des niveaux plus élevés qui correspondent à d'autres valeurs de $|m|$.

Cette formule se confond avec (1) pour $n = g|m|$. Le facteur ϱ_∞ pourra dépendre encore de la température, parce qu'en général une telle dépendance existe pour le spectre d'absorption dans l'état $T_{|m|}$. Pour déterminer le signe et la valeur de $g|m|$ et de ϱ_∞ il faudrait introduire un modèle plus détaillé que celui sur lequel nous nous sommes appuyés jusqu'ici. Nous signalons que notre théorie présente de certains côtés une grande ressemblance avec la théorie du magnétisme des cristaux proposée par M. LENZ et par Mr. EHRENFEST¹⁾.

Pour ce qui va suivre, nous examinerons maintenant à quelles valeurs de $g|m|$ on sera mené quand on fait des hypothèses spéciales sur la configuration de la couche 4_3 . En premier lieu on pourra introduire les idées admises par Mr. HUND²⁾ dans sa théorie du paramagnétisme des ions des terres rares. Selon ces idées les accouplements entre les électrons sont tels que les configurations différentes d'une couche 4_3 consistent en des "multiplets normaux" qui correspondent à un accouplement d'un vecteur d'impulsion résultante l des orbites et un vecteur résultant s des "spins" et qu'on pourra désigner par le symbole de RUSSEL-SAUNDERS $2s+1l_j$ ($j = |l-s|, \dots, l+s$).

Dans ce cas il semble permis d'admettre que les décompositions dans les multiplets sont petites par rapport aux distances entre les multiplets d'une même multiplicité, et encore que ces distances sont petites par rapport aux distances entre les multiplets de multiplicités différentes. De plus, nous admettrons avec HUND³⁾ que le niveau d'énergie le plus bas appartient au multiplet avec la plus grande valeur de l qu'on trouvera parmi les multiplets de la plus grande multiplicité. Dans ce multiplet le niveau le plus bas correspondra soit à la valeur minimum $|l-s|$ que j peut prendre (multiplet "regelrecht"; la couche électronique contient moins de la moitié du nombre d'électrons possible) soit à la valeur maximum $l+s$ de j (multiplet "verkehrt"; couche électronique plus qu'à moitié occupée). Les résultats de HUND concernant le magnétisme des terres rares supportent ces hypothèses d'une façon générale (quoiqu'une théorie satisfaisante du magnétisme des cristaux ne soit pas encore établie). Dans le cas où la couche 4_3 ne contient qu'un électron (Ce^{+++}) la théorie prévoit immédiatement comme seule configuration possible un doublet "regelrecht" $23_{1/2}$ et $23_{7/2}$ en accord avec HUND. Admettant que le niveau le plus bas de l'ion trivalent d'une terre rare forme un multiplet normal $2s+1l_j$ on pourra calculer immédiatement l'influence du champ (5), y compris le cas où le champ électrique est tellement fort que le multiplet est déformé entièrement par un effet PASCHEN-BACK électrique. Il faudra seulement admettre que les autres multiplets sont à une telle distance, qu'ils n'entrent pas encore dans ce procès de déformation. Pour le pro-

¹⁾ W. LENZ, Phys. Zeitsch. t. 21 p. 613 (1920) — P. EHRENFEST, Proc. Ac. Amst. 18 décembre 1920. Comm. Leiden, Suppl. 44b.

²⁾ HUND, Zs. für Physik, t. 33 (1925) p. 855.

³⁾ Comparez J. C. SLATER, Phys. Rev. t. 28 (1926) p. 291.

blème de la rotation magnétique il importe surtout d'examiner quel sera le niveau le plus bas et quelle sera la valeur du facteur LANDÉ généralisé dans ce niveau.

Pour un champ électrique assez faible on aura toujours les résultats signalés à l'occasion de la formule (7); tout dépendra du signe de AC . Il est probable que le signe de C sera $+$ ou $-$ selon que le multiplet est "regelrecht" ou "verkehrt"; dans le cas où il y a 1 (Ce) ou 13 (Yb) électrons dans la couche 4_3 cette hypothèse se vérifie aisément. Pour une configuration $S(l=0)$, C s'annulera en première approximation (comp. l'art. suivant p. 1196). La question du niveau fondamental serait ainsi ramenée à la question du signe du champ ($A > 0$ ou $A < 0$). La valeur de g , dans le champ faible, sera toujours le facteur de LANDÉ normal de l'ion libre.

Pour une valeur négative de AC le niveau $|m| = l + s$ sera toujours le plus bas, même s'il y a un effet PASCHEN-BACK électrique; dans ce cas la facteur de LANDÉ sera toujours égal à $\frac{l+2s}{l+s}$.

Si nous avons à faire à un doublet, on pourra donner des expressions explicites qui décrivent le magnétisme des niveaux pour toutes valeurs du champ électrique. Le calcul est tout à fait analogue au calcul de l'effet PASCHEN-BACK magnétique¹⁾ et conduit aux résultats suivants. L'énergie dans le champ électrique d'un niveau caractérisé par une certaine valeur de m , mesurée à partir du milieu du doublet de l'atome libre, est donnée par:

$$\left. \begin{aligned} |m| \leq l - 1/2, \quad W &= AC_0(l + 1/2) \{ 3m^2 - (l - 1/2)(l + 3/2) \} \pm \\ &\pm D \sqrt{\frac{1}{4} - 3m^2 \frac{AC_0}{D} \left\{ 1 - \frac{3AC_0}{D}(l + 1/2)^2 \right\}} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$|m| = l + 1/2, \quad W = \frac{D}{2} + 2AC_0 l(l - 1/2)(l + 1/2)$$

La grandeur du doublet de l'atome libre est désignée par $|D|$; il est "regelrecht" ou "verkehrt" selon que D est positif ou négatif.

Le signe $+$ correspond à l'état $j = l + 1/2$ de l'atome libre, le signe $-$ à $j = l - 1/2$. Pour des champs faibles C dans (7) égale $C_0(l - 1/2)$ pour $j = l + 1/2$; et $C_0(l + 3/2)$ pour $j = l - 1/2$.

Le facteur généralisé de LANDÉ est donné par:

$$\left. \begin{aligned} |m| \leq l - 1/2, \quad g &= 1 + \frac{\cos \alpha}{2m}, \quad \cotg \alpha = m \frac{-1 + \frac{6AC_0}{D}(l + 1/2)^2}{\sqrt{(l + m + 1/2)(l - m + 1/2)}} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$|m| = l + 1/2, \quad g = 1 + \frac{1}{2l + 1}.$$

Au signe $+$ dans (11) correspond $-\pi < \alpha < 0$; au signe $-$ correspond $0 < \alpha < \pi$.

¹⁾ JORDAN et HEISENBERG. Zs. für Physik. t. 37, (1926) p. 263.

Pour un seul électron dans un champ avec symétrie centrale, D et C_0 seront tous les deux positifs et prendront les valeurs suivantes:

$$D = \frac{(2l+1) \hbar^2}{16 \pi^2 m^2 c^2} \frac{\overline{|F|}}{r} ; C_0 = \frac{\overline{r^2}}{2(l-1/2)(l+1/2)(l+3/2)} \quad (13)$$

Dans ces formules $\frac{\overline{|F|}}{r}$ représente la valeur moyenne (prise dans le sens de la mécanique quantique) de la valeur absolue $|F|$ de la force qui agit sur l'électron, divisée par la distance r entre le noyau et l'électron, tandis que $\overline{r^2}$ représente la valeur moyenne du carré de cette distance.

À l'aide des formules (11), (12) on trouvera l'énergie et le magnétisme de chaque niveau pour toute valeur de A . Le tableau suivant donne les valeurs de $|m|$ du niveau fondamental qui correspondra aux possibilités diverses des signes de D et de $\frac{AC_0}{D}$. De plus il donne les valeurs correspondantes de g pour $|A|=0$ et $|A| \rightarrow \infty$ et de $|m|g$, le magnétisme exprimé en magnétons de BOHR, pour $|A| \rightarrow \infty$.

D	j	$g(A =0)$	$\frac{AC_0}{D}$	$ m $	$g(A \rightarrow \infty)$	$ m g(A \rightarrow \infty)$	$ n_{tr} _{ A =0}$	$ n_{tr} _{ A \rightarrow \infty}$
+	$l-1/2$	$\frac{l}{l+1/2}$	+	$1/2$	2	1	$l^2/2l+1$	1
			-	$l-1/2$	$l-1/l-1/2$	$l-1$	0	0
-	$l+1/2$	$\frac{l+1}{l+1/2}$	+	$l+1/2$	$l+1/l+1/2$	$l+1$	0	0
			-	$1/2$	2	1	$(l+1)^2/2l+1$	0

Les deux dernières colonnes se rattachent au magnétisme transversal qui sera examiné dans le paragraphe suivant.

§ 3. Champ électrique à symétrie cylindrique. Champ magnétique perpendiculaire à l'axe.

La rotation paramagnétique trouvée pour une orientation de l'axe du cristal perpendiculaire au champ magnétique nous amène à poser le problème suivant. Quelle est l'aimantation d'un atome qui se trouve dans un champ électrique axial, quand la direction du champ magnétique n'est plus parallèle à l'axe du champ électrique? A première vue on croirait peut-être que l'aimantation sera toujours parallèle à l'axe et que la composante de H perpendiculaire n'aura aucune influence. Il n'en est pas ainsi. L'atome d'hydrogène dans son état fondamental nous fournit immédiatement un exemple d'une isotropie magnétique que la présence d'un champ électrique ne pourra pas détruire. En effet, ce champ n'aura en première approximation aucune influence sur la direction du spin.

Cet exemple est un cas spécial du théorème suivant. *Considérons un atome, caractérisé par certaines valeurs de j et g , qui se trouve dans un champ électrique insuffisamment fort pour amener un effet PASCHEN-BACK électrique. L'état $|m| = 1/2$ (qui existera seulement pour j demi impair) sera décomposé par un champ magnétique perpendiculaire à l'axe en deux niveaux, l'intensité de l'aimantation de ces niveaux étant $(j + 1/2)$ fois plus forte que si le champ était orienté parallèlement à l'axe. Par contre les états pour lesquels $|m| \neq 1/2$ ne seront pas magnétisés par un champ transversal. Quand le champ H forme un angle ϑ avec l'axe, l'état $|m| = 1/2$ se décompose en deux niveaux; pour l'un le moment magnétique // l'axe égale $1/2 g \mu_B \cos \vartheta$ et le moment \perp l'axe égale $1/2 (j + 1/2) g \mu_B \sin \vartheta$; pour l'autre les mêmes expressions seront valables en renversant le signe. Ce théorème peut être prouvé assez aisément à l'aide des formules de transformation des fonctions sphériques. La démonstration nous mènerait trop loin ici; nous espérons y revenir à une autre occasion.*

De même le problème de l'aimantation transversale dans le cas d'un effet PASCHEN-BACK électrique pourra être traité d'une façon générale en admettant qu'on a affaire à un multiplet normal (accouplement $l-s$); on n'aura qu'à appliquer les méthodes du calcul des perturbations pour les systèmes dégénérés. On trouve toujours que ce sont seulement les états $|m| = 1/2$ qui seront décomposés en deux par un champ magnétique transversal¹⁾. Dans le cas des doublets le résultat de ces calculs pourra se mettre sous la forme d'expressions explicites assez simples dues au fait que la déterminante séculaire du problème de perturbation n'est que du deuxième degré (comme dans le cas de l'aimantation parallèle). À l'aide des notations introduites aux p. 1182 et p. 1183 les résultats s'expriment de la manière suivante.

La présence d'une composante H_1 du champ magnétique perpendiculaire à l'axe amène la décomposition en deux niveaux dont l'aimantation parallèle et anti-parallèle au champ exprimée en magnétons de BOHR, égale:

$$n_{tr} = 1/2 (1 + \cos \alpha' - \sqrt{l(l+1)} \sin \alpha') \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

L'angle α' est donné par l'expression (12) pour $m = 1/2$, c. à d.

$$\operatorname{ctg} \alpha' = \frac{-1 + \frac{6 A C_0}{D} (l + 1/2)^2}{2 \sqrt{l(l+1)}} \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Encore ici $0 < \alpha' < \pi$ correspond à l'état $j = l - 1/2$ de l'atome libre, tandis que $-\pi < \alpha' < 0$ correspond à l'état $j = l + 1/2$. Dans les deux cas, lorsque $|m_1| = 1/2$ donne le niveau fondamental de l'atome dans le champ électrique, les deux dernières colonnes du tableau (p. 1183) donnent la valeur du magnétisme transversal $|n_{tr}|$ pour un champ très

¹⁾ Dans ces états la valeur moyenne du moment d'impulsion dans la direction du champ magnétique sera en général finie mais non quantifiée.

faible et pour un champ très fort. Il est curieux de remarquer que selon (14) et (15) le magnétisme transversal dans l'état qui provient de $j=l-\frac{1}{2}$ ne s'annulera pas seulement pour $\alpha' = \pm \pi$, mais aussi pour $\alpha' = 2 \arctg \sqrt{l(l+1)}$, ce qui correspond à une valeur finie positive de $\frac{AC_0}{D}$.

Les formules (14) et (15) ne s'appliquent plus lorsque $l=0$: dans ce cas dont nous avons déjà parlé au commencement de ce §, l'atome sera toujours magnétiquement isotrope et son aimantation sera toujours un magnéton de BOHR précis.

On pourra se demander maintenant si un champ magnétique transversal amènera une rotation paramagnétique du plan de polarisation. La réponse sera affirmative, quand chacun des deux états individuels, en lesquels l'état original se décompose dans le champ, donne lieu à une rotation du plan de polarisation. En général il faudra admettre l'existence d'une telle rotation, bien qu'on ne puisse pas calculer sa grandeur sans des renseignements sur la nature des transitions d'absorption possibles. En première approximation, c. à. d. en négligeant les effets diamagnétiques cette rotation sera indépendante du champ magnétique et elle sera la même, mais avec des signes contraires, pour les deux états. On pourra donc répéter sans changement les considérations des pages 1180 et 1181 et on conclura que la rotation paramagnétique observée sera encore donnée par la formule (1)¹⁾, dans laquelle n désignera cette fois le nombre des magnétons de BOHR de l'aimantation transversale. Il va de soi que la valeur de saturation ϱ_∞ de la rotation sera généralement différente pour l'effet transversal et l'effet parallèle.

§ 4. Influence d'une déviation de la symétrie cylindrique dans le champ électrique.

À la p. 1178 nous avons déjà signalé que le potentiel U du champ électrique à l'endroit d'un atome, même dans un cristal uniaxe, ne pourra jamais montrer une symétrie cylindrique exacte. Nous décomposons U en deux parties:

$$U = U_s + \Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

où U_s présente une symétrie cylindrique, tandis que Δ est non-symétrique. Nous admettrons que Δ est petit par rapport à U_s , ce qui est permis quand le terme principal u_2 en U (formule (3)) montre une symétrie cylindrique, condition qui sera remplie pour la plupart des cristaux uniaxes. Or Δ ne contiendra que des termes provenant de u_3 , u_4 etc. Dans les considérations qui vont suivre, il importe seulement

¹⁾ Pour la complication dans l'interprétation des mesures introduite par la biréfringence du cristal, comparez l'article de JEAN BECQUEREL, Comm. Leiden N°. 191c, (1928); Zs. für Physik. t. 52 (1929) p. 342.

de savoir que l'influence de Δ sur l'atome est petite par rapport à l'influence de U_s .

Comme nous l'avons exposé au § 2 un niveau de l'atome libre se décompose sous l'influence de U_s en plusieurs niveaux qui correspondent aux diverses valeurs possibles de $|m|$. Sauf pour $|m|=0$ ces niveaux seront doublement dégénérés; chaque niveau sera décrit par deux fonctions d'ondes $\varphi_{+|m|}$ et $\varphi_{-|m|}$, qui se transforment l'une dans l'autre par réflexion dans un plan contenant l'axe du champ. Nous considérons l'influence de Δ sur un tel état comme une petite perturbation; due à la non-axialité de Δ , elle pourra amener une décomposition en deux états. Le caractère de cette décomposition sera gouverné en première approximation par la déterminante séculaire:

$$D = \begin{vmatrix} W - \int \varphi_{+|m|}^* \Delta \varphi_{+|m|} d\omega & - \int \varphi_{+|m|}^* \Delta \varphi_{-|m|} d\omega \\ - \int \varphi_{-|m|}^* \Delta \varphi_{+|m|} d\omega & W - \int \varphi_{-|m|}^* \Delta \varphi_{-|m|} d\omega \end{vmatrix} \quad (17)$$

où les racines de $D(W)=0$ seront les niveaux d'énergie mesurés à partir du niveau non-perturbé. La décomposition (16) pourra être choisie toujours de telle façon que les intégrales figurantes dans les termes diagonaux s'annulent simultanément. C'est une conséquence d'un théorème général qu'on peut énoncer de la façon suivante: *un système de noyaux et d'électrons dont les niveaux sont décomposés par un champ extérieur purement électrique, ne pourra montrer une aimantation résultante que dans un état dégénéré*. Or, si l'on ne pouvait pas faire disparaître les intégrales dans la diagonale de (17) simultanément, le niveau original se décomposerait en deux niveaux non-dégénérés mais tout de même magnétiques.

Au théorème que nous venons d'énoncer se rattache un autre théorème général dont nous aurons besoin plus tard et qui affirme qu'un *système tel que nous l'avons envisagé* (c. à d. un système atomique placé dans un champ purement électrique) *ne peut exister dans un état non-dégénéré, que si le nombre d'électrons contenu dans le système est pair*. Quand ce nombre est impair, chaque état stationnaire montrera du moins une dégénérescence double que seulement un champ magnétique extérieur pourra enlever. La démonstration de ces deux théorèmes nous mènerait trop loin ici. Nous remarquons seulement qu'on y suppose que les noyaux peuvent être regardés simplement comme des points chargés, et que dans le cas d'un seul électron, les théorèmes restent encore vrais quand on se base sur la théorie nouvelle de l'électron due à DIRAC ¹⁾.

Quand aux termes non-diagonaux dans (17) nous admettrons d'abord que les termes les plus importants de Δ donnent des valeurs finies aux intégrales dans les termes non-diagonaux de (17). Ces deux valeurs seront

¹⁾ P. A. M. DIRAC. Proc. Roy. Soc. t. 117 (1928) p. 610, Ibid. t. 118 p. 351.

en général complexement conjuguées; on pourra choisir les phases dans les φ_m^* telles que ces valeurs deviennent égales à une constante K , réelle et positive; la déterminante séculaire (17) prendra donc la forme

$$\begin{vmatrix} W & -K \\ -K & W \end{vmatrix} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (18)$$

où K désigne l'intégrale :

$$K = \int \varphi_{|m|}^* \Delta \varphi_{-|m|} d\omega \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (19)$$

Même quand les termes les plus importants dans Δ ne contribuent pas à l'intégrale (19) on pourra encore s'appuyer sur (18) pour la discussion de l'influence de Δ . En effet, tenant compte des niveaux correspondants à d'autres valeurs de m et d'un effet PASCHEN-BACK éventuel, ces termes donneront, dans le calcul des approximations plus élevées, — éventuellement en combinaison avec les termes plus petits dans Δ — un résultat final qui sera toujours identique au résultat d'un calcul qui se base sur la forme (18) de la déterminante séculaire. On voit aisément que le cas où les termes principaux dans Δ ne contribuent pas en première approximation à la valeur de K sera la règle plutôt qu'une exception. Par exemple, dans un cristal tétragonal, ces termes pourront prendre la forme $A [(x+iy)^4 + (x-iy)^4]$; l'intégrale (19) s'annulera donc, sauf dans le cas où $|m|$ égalerait 2. Nous n'insisterons pas ici sur les questions qui se rattachent au calcul qui est nécessaire pour les approximations plus élevées¹⁾; nous admettrons simplement que la décomposition due à la partie non-cylindrique du champ, quand elle existe (selon le deuxième théorème énoncé à la p. 1186 elle ne pourra pas exister sauf quand j est un nombre entier), sera toujours réglée par la déterminante séculaire (18).

Supposons maintenant qu'on aie un champ magnétique homogène H parallèle à l'axe. La décomposition de l'état $|m|$ en deux dépendra encore d'une déterminante séculaire de la forme (17); seulement il faudra remplacer Δ par $\Delta + \Omega_H$, où Ω_H désigne le potentiel perturbateur qui correspond au champ magnétique.

On voit aisément que Ω_H ne contribue, en première approximation qu'aux deux termes diagonaux; ces deux contributions sont égales mais de signes contraires et sont données par le membre droit de l'équation (8). La déterminante (17) prendra donc la forme :

$$\begin{vmatrix} W - |m| g \mu_B H & -K \\ -K & W + |m| g \mu_B H \end{vmatrix} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (20)$$

¹⁾ Ces calculs ont une grande analogie avec les calculs de VAN VLECK (Phys. Review t. 32 (1928) p. 250; t. 33 (1929) p. 467) qui se rattachent à la théorie du "σ-type doubling" dans les spectres de bandes, proposée par KRONIG (Zs. für Physik t. 46 (1928) p. 814; t. 50 (1928) p. 347).

Ses racines seront :

$$W = \pm \sqrt{K^2 + (|m| g \mu_B H)^2} \quad (21)$$

Les fonctions propres qui correspondent à ces deux états possèdent la forme $c_1 \varphi_{+|m|} + c_2 \varphi_{-|m|}$ où le rapport de c_1 et c_2 égale le rapport

$$\frac{W + |m| g \mu_B H}{K}. \text{ On trouve aisément :}$$

$$\varphi_{\pm} = \cos \beta_{\pm} \varphi_{+|m|} + \sin \beta_{\pm} \varphi_{-|m|} \quad \cot g 2 \beta_{\pm} = \frac{|m| g \mu_B H}{K} \quad (22)$$

$$0 \leq \beta_{+} \leq \frac{\pi}{2} \quad -\frac{\pi}{2} \leq \beta_{-} \leq 0.$$

Au signe + dans (21) correspondent φ_{+} et l'angle β_{+} dans le premier quadrant; au signe - correspondent φ_{-} et l'angle β_{-} dans le quatrième quadrant.

On voit de (21) et (22) que dans un champ magnétique assez fort ($|m| g \mu_B H \gg K$) la décomposition sera à peu près comme si l'on n'avait tenu compte que d'un champ électrique cylindriquement symétrique. Pour un champ magnétique très faible, le niveau de l'atome sera décomposé en deux niveaux non-magnétiques, dont la distance mutuelle égale $2K$. Pour une valeur quelconque de H l'état φ (c. à. d. l'un ou l'autre des états (22)) aura une aimantation parallèle à l'axe égale à $(\cos^2 \beta - \sin^2 \beta) |m| g \mu_B = \cos 2 \beta |m| g \mu_B$. On pourra interpréter $\cos^2 \beta$ comme la contribution à la formation de l'état φ due à l'état $\varphi_{+|m|}$ qui a un moment magnétique $|m| g \mu_B$, tandis que $\sin^2 \beta$ représente la contribution due à l'état $\varphi_{-|m|}$ qui porte le moment $-|m| g \mu_B$.

Un raisonnement simple nous permet d'arriver à une expression pour la rotation du plan de polarisation. Comme au § 3 nous désignerons par ϱ_{∞} (resp. $-\varrho_{\infty}$) la rotation dans le cristal qu'on trouverait si tous les atomes de l'espèce dont il s'agit, se trouvaient dans l'état $\varphi_{-|m|}$ (resp. $\varphi_{+|m|}$) λ . Or, si tous les atomes se trouvaient dans l'état φ_{+} (resp. φ_{-}) (voir (22)), ils donneraient lieu à une rotation $-(\cos^2 \beta_{+} - \sin^2 \beta_{+}) \varrho_{\infty} = -\varrho_{\infty} \cos 2 \beta_{+}$ (resp. $-\varrho_{\infty} \cos 2 \beta_{-}$). En tenant compte du facteur de BOLTZMANN qui règle le rapport du nombre des atomes φ_{+} et φ_{-} comme fonction de la température, nous trouvons ainsi à l'aide de (21), (22) pour la rotation résultante dans le cristal :

$$\varrho = -\varrho_{\infty} \frac{\cos 2 \beta_{+} e^{-\frac{|W|}{kT}} + \cos 2 \beta_{-} e^{+\frac{|W|}{kT}}}{e^{-\frac{|W|}{kT}} + e^{+\frac{|W|}{kT}}}$$

$$\varrho = \varrho_{\infty} \frac{|m| g \mu_B H}{\sqrt{K^2 + (|m| g \mu_B H)^2}} \operatorname{tg hyp} \frac{\sqrt{K^2 + (|m| g \mu_B H)^2}}{kT} \quad (23)$$

Cette formule se confond avec (2) pour $|m| g = n$.

Notre déduction est un peu grossière; on la justifie aisément d'une

façon plus rigoureuse en appliquant les formules de dispersion de la mécanique quantique à l'action de la lumière sur les états (22), toujours en négligeant les effets diamagnétiques.

En donnant des valeurs fixes à q_∞ et T l'expression (23) se réduit pour $K=0$ à la simple formule (1), tandis que quand K augmente on obtiendra des fonctions de H qui tendent pour $H \rightarrow \infty$ vers la même limite de saturation q_∞ , mais qui d'ailleurs prennent des valeurs plus petites. Pour H assez petit, la rotation reste toujours proportionnelle au champ et est représentée par

$$q = q_\infty \frac{|m| g_B H}{K} \operatorname{tg} \operatorname{hyp} \frac{K}{kT} \dots \dots \dots (24)$$

Pour les températures très basses $K \gg kT$, seulement l'un des deux états (22) sera représenté dans le cristal; la *tg. hyp.* deviendra égale à 1 et la rotation sera indépendante de la température.

Il importe de remarquer que la validité de (23) ne dépend pas des hypothèses que nous avons admises dans ce paragraphe concernant la cause de la décomposition en deux du niveau fondamental de l'atome (ici: la partie non-cylindrique du champ électrique); la seule chose qui importe, c'est que cette décomposition soit réglée par une déterminante de la forme (18), c. à. d. que les deux états dont il s'agit soient non-magnétiques dans la direction de l'axe. On pourrait imaginer par exemple qu'un échange de résonance ¹⁾ ("Resonanzaustausch") aura lieu entre les électrons de deux ions voisins dans le réseau cristallin et que le résultat d'un tel échange aura le même effet que la décomposition en deux d'un atome isolé, comme nous l'avons envisagé jusqu'ici.

Ma profonde reconnaissance est due à Mr. JEAN BECQUEREL qui m'a donné l'idée d'entreprendre ces recherches, en m'instruisant d'une façon complète des résultats publiés et non-publiés des expériences qu'il a exécutées pendant tant d'années, en partie en collaboration avec des physiciens néerlandais.

¹⁾ W. HEISENBERG, Zs. für Physik t. 38, p. 411; t. 39, p. 499 (1926).

Physics. — *La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux de tysonite et de xénotime.* Par MM. H. A. KRAMERS et JEAN BECQUEREL.

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

§ 1. Introduction.

Dans un travail qui précède et qui dans ce qui suit sera désigné par I, l'un de nous ¹⁾ a développé une théorie de la rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux de terres rares. Nous nous proposons, dans le présent article, de faire l'application de cette théorie à deux cas particuliers. Voilà le résumé des divers paragraphes:

§ 2. Les résultats obtenus avec la tysonite sont en accord avec l'idée que la rotation paramagnétique est due aux ions de cérium, si l'on introduit des hypothèses plausibles concernant la structure du champ électrique dans le cristal (la structure du réseau n'étant pas encore connue, ce champ ne peut pas être calculé actuellement).

§ 3. Le réseau du xénotime ayant été analysé à l'aide des rayons X, il a été possible de calculer approximativement le champ électrique aux alentours des noyaux des cations. Anticipant sur un autre article ²⁾, où il sera montré que les résultats expérimentaux obtenus avec ce cristal ³⁾ sont bien représentés par la formule ⁴⁾

$$\varrho = \varrho_{\infty}(T) \frac{n\mu_B H}{\sqrt{(n\mu_B H)^2 + K^2}} \operatorname{tg hyp.} \frac{\sqrt{(n\mu_B H)^2 + K^2}}{k T}$$

et que les valeurs les plus probables de n et de K sont $n=7$ et $K=1.00 hc$, nous serons conduits à la conclusion que la rotation est probablement due aux ions de gadolinium.

§ 4. Contient la discussion d'une question générale qui se rattache au magnétisme des cristaux.

§ 2. La rotation paramagnétique dans la tysonite.

Nous discuterons maintenant les résultats des mesures avec la tysonite ⁵⁾.

¹⁾ H. A. KRAMERS, Proc. Amst. Ac., Vol. 32, N^o. 9 (1929), p. 1176.

²⁾ JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS et H. A. KRAMERS, Proc., Vol. 32, N^o. 9 (1929), p. 1206.

³⁾ JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, Proc., Vol. 32, N^o. 9 (1929), p. 1199.

⁴⁾ H. A. KRAMERS, loc. cit., p. 1188.

⁵⁾ JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, Proc., Vol. 32 (1929), p. 536. Comm. Leiden N^o. 193a (1928); Zeits. für Phys. t. 52 (1929) p. 342.

La tysonite est un cristal uniaxe hexagonal, un fluorure, qui contient principalement du *La* et du *Ce* et aussi de petites quantités de *Nd* et de *Pr*. La structure du réseau n'est pas encore connue. D'après JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS¹⁾ la rotation paramagnétique est probablement due aux ions Ce^{+++} (les ions La^{+++} ne sont pas paramagnétiques et ne jouent aucun rôle). Nous examinerons si cela est en accord avec la théorie.

Dans l'état normal de l'ion Ce^{+++} libre, il se trouve un électron dans un état 4_3 tandis que les 54 autres forment des couches complétées non-magnétiques. L'état 4_3 forme un doublet "regelrecht" et le niveau le plus bas correspond à $j = \frac{5}{2}$, $g = \frac{6}{7}$. La rotation expérimentale est représentée par une loi en forme de tangente hyperbolique comme la théorie le prévoit (formule (1) I) dans le cas d'un champ électrique de symétrie cylindrique. Nous ne nous occuperons donc que des formules relatives à un tel champ. Les valeurs des expressions (13) I pour C_0 et D sont positives toutes les deux, et les propriétés magnétiques du niveau fondamental dans lequel se trouvera l'ion Ce^{+++} dans un champ électrique de la forme (5) I dépendront encore du signe et de la grandeur de A . L'hypothèse $A < 0$ mène au résultat suivant (comparez le tableau à la p. 1183 I, où il faudra poser $l = 3$): parallèlement à l'axe, l'aimantation

de l'atome sera pour de petites valeurs de $A_{C_0/D}$ égale à $\frac{3.5}{7} \mu_B = 2\frac{1}{7} \mu_B$;

tandis que quand $A_{C_0/D}$ augmente, sa valeur tend vers la limite $2 \mu_B$; perpendiculairement à l'axe, il n'y aura pas d'aimantation. Ce résultat ne s'accorde d'aucune manière avec les expériences qui semblent exiger une aimantation d'environ $1 \mu_B$ non seulement parallèlement mais encore perpendiculairement à l'axe (comp. p. 1176 I).

Si nous admettons d'autre part $A > 0$, le niveau le plus bas correspondra à $m = \pm \frac{1}{2}$. Quand A augmente l'aimantation parallèle augmente de $\frac{3}{7} \mu_B$ ($A_{C_0/D} \ll 1$) jusqu'à $1 \mu_B$ ($A_{C_0/D} \gg 1$), tandis que l'aimantation perpendiculaire diffère de zéro et décroît de $\frac{9}{7} \mu_B$ ($A_{C_0/D} \ll 1$) jusqu'à $1 \mu_B$ ($A_{C_0/D} \gg 1$); par conséquent les mesures sont en accord avec la théorie si $A_{C_0/D}$ est positif et très grand.

Nous sommes donc menés à la conclusion que l'électron dans l'ion Ce^{+++} se trouve dans un champ positif, qui est tellement fort, que le doublet est presque tout à fait déformé par un effet PASCHEN—BACK électrique. On pourra interpréter l'aimantation isotropique de $1 \mu_B$ comme l'aimantation du spin de l'électron qui est entièrement découplé de l'orbite²⁾.

¹⁾ JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, Comm. Leiden N^o. 199a (1929); Zeits. für Phys. t. 57 (1929) p. 11.

²⁾ C'est bien l'hypothèse indiquée dans une note précédente (JEAN BECQUEREL, Proc. Ac. Amsterdam Vol. 32, N^o. 6 (1929) § VI). Voir aussi W. SCHÜTZ, Zs. für Phys. 54 (1929) p. 735.

La question se pose, de savoir si $^{AC_0}/D$ pourra prendre la valeur élevée que la théorie exige. Selon JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS l'incertitude dans la valeur n_{par} de l'aimantation parallèle (qui est due principalement à l'incertitude dans les évaluations de la température) pourra être représentée par

$$0.968 < n_{par} < 1.026.$$

L'incertitude de la valeur de l'aimantation transversale est beaucoup plus grande, à cause de la difficulté des mesures; on ne peut même pas d'après les mesures actuelles (non publiées) affirmer qu'une tangente hyperbolique représente la rotation mieux qu'une autre fonction analogue. Nous ne nous occuperons donc que de l'aimantation parallèle. Substituant dans (12) I les valeurs $m = 1/2$, $l = 3$, nous pourrions écrire

$$mg = \frac{1}{2}(1 + \cos \alpha) = 1 - \varepsilon \quad \cotg \alpha = \frac{-1 + \frac{6AC_0}{D} (7/2)^2}{2\sqrt{12}} \quad (1)$$

où ε désigne la déviation de n_{par} de l'unité. Nous poserons encore:

$$A = \theta \frac{W_0}{a_0^2} \quad (2)$$

où W_0 et a_0 sont l'énergie et le rayon de la première orbite de BOHR dans l'hydrogène et où θ est un facteur numérique. Comme approximation grossière nous admettrons maintenant que l'électron 4_3 se trouve dans un champ de *Coulomb* dont le charge effectif du noyau égale $Z_{eff}e$. À l'aide de (13) I on trouve alors:

$$\frac{AC_0}{D} = \frac{\theta}{Z_{eff}^6} 6.56 \cdot 10^7 \quad (3)$$

Comme l'angle α est petit quand ε est lui-même petit on conclut de (1) et (3)

$$\frac{\theta}{Z_{eff}^6} 6.56 \cdot 10^7 = 0.014 + \frac{0.047}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (4)$$

Prenons pour θ la valeur 0,03 ce qui est l'ordre de grandeur que nous trouverons pour cette constante dans le cas du champ électrique dans le xénotime (comparez p. 1194).

Les valeurs de Z_{eff} qui correspondent alors à quelques valeurs données de ε sont indiquées dans le tableau suivant:

ε	Z_{eff}	} (5)
0.005	12.0	
0.01	12.6	
0.02	13.4	
0.03	13.8	

Un, écart de $1/2\%$ de la valeur $1\mu_B$ pour l'aimantation longitudinale correspondra donc à une charge effective 12 e. Cette valeur n'est point improbable; toujours en admettant un champ de Coulomb, elle donnerait une énergie d'ionisation de l'électron 4_3 égale à $\frac{12^2}{4^2} W_0 \approx 120$ Volt.

Une prédiction plus précise de la valeur théorique de ε exigerait, outre la connaissance de la valeur de la constante θ , une discussion plus rigoureuse de l'état 4_3 qui pourra s'effectuer à l'aide de la théorie de la quantisation des électrons dans un champ central. Les calculs numériques, nécessaires pour ce but, sont en préparation.

§ 3. La rotation paramagnétique dans le xénotime.

Les mesures sur la rotation du plan de polarisation dans le xénotime sont représentées, dans la limite des mesures, par la formule (2) I¹⁾ en mettant $n=7$, $K=1.00$ cm⁻¹ (voir Proc. Vol. 32, p. 1206). Admettant qu'il est permis d'appliquer la théorie esquissée dans § 4 I il faudra conclure qu'une seule espèce d'ions cause la rotation et que, sans compter une petite décomposition en deux niveaux dont la distance est 2.00 cm⁻¹, l'état fondamental de ces ions possède une aimantation de $7\mu_B$ environ.

Avant de chercher à quels atomes il faudra attribuer la rotation, nous calculerons approximativement le champ électrique, qui règne dans le cristal dans les alentours des noyaux des ions métalliques. Les calculs pourront s'effectuer à l'aide de la détermination de la structure du xénotime faite par VEGARD²⁾. Le physicien norvégien a trouvé que la cellule élémentaire est un parallélépipède rectangulaire dont la largeur et la longueur égalent $a=9.6 \text{ \AA}$; tandis que la hauteur égale $c=5.9 \text{ \AA}$. Les ions métalliques et les ions PO_4 se trouvent aux endroits suivants (pour obtenir toutes les valeurs des coordonnées il faudra ajouter partout $\pm n$, où n est un nombre entier):

ions métalliques				ions PO_4			
	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{c}$	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{c}$	
1	0	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$	
2	$-1/2$	0	$-1/2$	0	0	$-1/2$	
3	$1/4$	$-1/4$	$-1/4$	$-1/4$	$-1/4$	$-1/4$	
4	$-1/4$	$1/4$	$-1/4$	$1/4$	$1/4$	$-1/4$	
5	$-1/2$	$-1/2$	0	0	$-1/2$	0	
6	0	0	0	$-1/2$	0	0	
7	$-1/4$	$-1/4$	$1/4$	$1/4$	$-1/4$	$1/4$	
8	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$-1/4$	$1/4$	$1/4$	

$$^1) \varrho = \varrho_\infty \frac{n\mu_B H}{V(n\mu_B H)^2 + K^2} \operatorname{tg} \operatorname{hyp.} \frac{\sqrt{(n\mu_B H)^2 + K^2}}{k T}.$$

²⁾ L. VEGARD, Phil. Mag. t. 32 (1916) p. 505. Voir aussi MAUGUIN, La structure des cristaux p. 253 (1924) (Presses universitaires de France).

La position exacte des atomes O par rapport aux atomes P n'est pas connue. Nous calculerons le potentiel d'un électron au voisinage de l'ion métallique qui se trouve à l'origine des coordonnées, en admettant que les ions métalliques et les atomes PO_4 agissent comme des points triplement chargés, resp. positifs et négatifs. La contribution d'un ion avec charge e_k et situé à X_k, Y_k, Z_k pourra être développée suivant des puissances de x, y et z ; puis, il faudra faire la somme pour tous les ions¹⁾. Le terme constant ne nous intéresse pas, les termes linéaires en x, y et z se détruisent, les termes quadratiques donnent, en posant $R_k^2 = X_k^2 + Y_k^2 + Z_k^2$:

$$\phi = -e \left\{ x^2 \sum_k e_k \frac{-R_k^2 + 3X_k^2}{2R_k^5} + y^2 \sum_k e_k \frac{-R_k^2 + 3Y_k^2}{2R_k^5} + \dots \right. \\ \left. + yz \sum_k e_k \frac{6Y_k Z_k}{2R_k^5} + \dots + \dots \right\} \dots \dots (6)$$

Par le choix symétrique des coordonnées, les coefficients de yz, zx, xy s'annulent; on trouve de plus que les coefficients de x^2 et y^2 sont égaux l'un à l'autre et qu'ils sont égaux à la moitié du coefficient de z^2 pris avec signe opposé. Ici nous nous contenterons de considérer les ions qui se trouvent au dedans ou au bord de la cellule élémentaire dont le centre est situé à $x=y=z=0$. L'erreur commise sera au plus haut quelques pourcents, à cause de la décroissance rapide des termes de (6) quand R_k augmente. D'ailleurs il serait facile de faire le calcul rigoureux. On vérifie aisément que les contributions des ions positifs et négatifs dont les coordonnées se trouvent dans la 3, 4, 7 et 8^{ème} ligne du tableau, se détruisent mutuellement. Pour les contributions des autres ions on trouve:

$$\phi = 3e^2 \left\{ \frac{8-2\sqrt{2}}{a^3} - \frac{8}{c^3} - 16 \frac{a^2 - 2c^2}{(a^2 + c^2)^{5/2}} + 32 \frac{a^2 - c^2}{(2a^2 + c^2)^{5/2}} \right\} (x^2 + y^2 - 2z^2) \dots (7)$$

Introduisant de nouveau le rayon de la première orbite de BOHR dans l'hydrogène $a_0 = 0,532 \text{ \AA}$ et l'énergie d'ionisation de cette orbite $W_0 = \frac{e^2}{2a_0}$, (7) se réduit, utilisant les valeurs mentionnées de a et de c , à

$$\phi = -0.03 \frac{W_0}{a_0^2} (x^2 + y^2 - 2z^2) \dots \dots \dots (8)$$

Le coefficient numérique pourra encore être erroné de quelques pourcents.

La formule (8) nous apprend que l'influence énergétique du champ sur un électron, situé à une distance $2a_0$ du noyau de l'ion métallique, est de l'ordre de grandeur $0,12 W_0 \sim 13000 \text{ cm}^{-1} \sim 1,7 \text{ Volt}$.

Les électrons de la couche 4_3 se trouvent principalement à des distances

¹⁾ Des calculs tout à fait analogues sont effectués par Mr. BETHE dans son mémoire récent. Ann. der Physik V, t. 3, (1929), p. 133.

du noyau entre $1a_0$ et $2a_0$ ¹⁾, de sorte que la décomposition énergétique des niveaux de l'ion métallique sera de l'ordre de grandeur de quelques milliers cm^{-1} . Ce calcul donne un grand support à l'hypothèse de JEAN BECQUEREL que si l'on cherche l'interprétation des phénomènes optiques et magnéto-optiques dans les cristaux uniaxes il faut tenir compte d'un champ électrique axial très intense.

Revenons à la rotation dans le xénotime. Les ions magnétiques qu'on y trouve en plus grande quantité sont les ions Er^{+++} et Gd^{+++} . Envisageons d'abord l'erbium. HUND, dans sa théorie du paramagnétisme des terres rares, admet que l'état fondamental de l'ion Er^{+++} consiste en un multiplet "verkehrt" du type 4I ($l=6$, $s=3/2$, $g=6/5$). Le niveau le plus bas correspondrait à $j = \frac{15}{2}$.

D'après (8) la constante A dans (7) I est négative. Dans le champ électrique le niveau le plus bas correspondrait donc à $|m| = \frac{15}{2}$ ou $\frac{1}{2}$, selon que C dans (7) I est positif ou négatif. Pour C positif, nous aurions affaire à une aimantation $\frac{15}{2} \times \frac{6}{5} \mu_B = 9 \mu_B$ et — dans ce cas spécial — cette valeur de l'aimantation ne serait pas changée, même si le multiplet était partiellement ou entièrement déformé par un effet PASCHEN—BACK électrique (dans le multiplet entier, il y a seulement un état pour lequel $m = \frac{15}{2}$).

Ce résultat est en désaccord avec les mesures qui nous font attendre une aimantation d'environ $7 \mu_B$. Ajoutons qu'il y a des raisons de penser que la valeur de C est négative, dans le cas d'un multiplet "verkehrt" (comp. p. 1182 I).

Si, d'autre part, nous supposons que $C < 0$ le niveau fondamental correspondrait à $|m| = 1/2$ et nous avons affaire à une aimantation $1/2 \times 6/5 \mu_B = 3/5 \mu_B$, si toutefois on ne tient pas compte d'un effet PASCHEN—BACK. La présence d'un tel effet pourra changer la valeur de l'aimantation, mais elle restera toujours beaucoup plus petite que $7 \mu_B$ (pour $A \rightarrow -\infty$ elle atteindra au maximum la valeur $2 \mu_B$).

L'hypothèse des multiplets normaux qui a eu tant de succès dans la théorie de HUND, nous défend donc d'attribuer la rotation mesurée à l'erbium. Il y a un fait expérimental qui vient à l'appui de notre conclusion. En expérimentant sur une solution alcoolique de chlorure d'erbium (solidifiée à basse température), JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS ont trouvé que cette substance n'a qu'une rotation paramagnétique insignifiante. On dirait que les contributions des diverses lignes d'absorption de l'erbium à la rotation ou bien sont très petites ou bien se détruisent

¹⁾ Comparer Critical Tables. Vol. 1, p. 50 et p. 51.

à peu près. La possibilité d'une telle compensation, au moins dans une certaine région du spectre, n'est point inadmissible; la théorie de la rotation paramagnétique dans les gaz monatomiques prévoit la possibilité de transitions qui causent soit une rotation positive, soit une rotation négative¹⁾.

Lorsque nous examinons si l'on peut attribuer la rotation aux ions Gd^{+++} tout semble à première vue être en meilleur ordre. L'état fondamental de l'ion Gd^{+++} serait, suivant HUND, un état octet S , qui correspond à $j = \frac{7}{2}$, $g = 2$. S'il est donc permis d'admettre que cet état se décompose dans le champ électrique et que le niveau le plus bas correspond à $|m| = \frac{7}{2}$, ce niveau aura une aimantation $|m|g = 7$ en parfait accord avec l'expérience. *Pour cette raison il est très probable qu'il faut attribuer la rotation aux atomes de gadolinium*, mais nous allons signaler quelques difficultés qui semblent s'opposer à cette hypothèse d'une façon plus ou moins grave.

Selon la théorie des multiplets normaux un niveau S sera toujours simple, et en première approximation il ne se décomposera pas en des niveaux correspondants aux différentes valeurs de $|m|$ quand l'atome se trouve dans un champ électrique avec symétrie cylindrique. De même une légère déviation de la symétrie cylindrique n'aurait pas comme conséquence un dédoublement de l'état fondamental tel que notre théorie l'exige.

Un examen plus profond nous montre pourtant qu'un champ cylindrique donnera lieu tout de même à une petite décomposition d'un multiplet S . En effet, les considérations de KRAMERS²⁾ sur les états Σ dans les molécules diatomiques montrent que l'interaction magnétique des spins électroniques entre eux aura le même effet que si le vecteur résultant des spins était accouplé à l'axe du champ; l'énergie de cet accouplement sera proportionnelle à $3 \cos^2 \alpha - 1$; où $\cos \alpha$ désigne le cosinus — pris dans le sens de la mécanique des quanta — entre la direction du vecteur des spins et celle de l'axe. De cet accouplement résultera précisément une décomposition en niveaux selon la formule (7) I. Sans compter la difficulté de prévoir quel sera le signe de AC dans cette formule, il faut s'attendre à ce que la décomposition n'ait qu'une grandeur de quelques cm^{-1} .

Devant ces difficultés on est naturellement amené à considérer de plus près la question générale des multiplets normaux. Le nombre atomique

¹⁾ Ce fait a été signalé par M. LADENBURG (Zs. für Phys. t. 34 (1925) p. 898, t. 46 (1928) p. 168) et a été l'objet de calculs de M. SCHÜTZ, Zs. für Phys. 54 (1929) p. 731. Les résultats de ces physiciens demandent d'ailleurs à être un peu corrigés; dans un gaz les transitions d'absorption $j \rightarrow j+1$ donnent une rotation paramagnétique de signe positif, tandis que les transitions $j \rightarrow j$ et $j \rightarrow j-1$ donnent une rotation négative.

²⁾ H. A. KRAMERS, Zs. für Physik, t. 53, (1929), p. 422, p. 429.

des terres rares est assez élevé de sorte qu'il faudra s'attendre, sinon à une confusion, tout de même à une forte interaction des multiplets de multiplicité différente (le niveau 8S forme le seul niveau octet dans le Gd^{+++} , viennent ensuite des sextets, des quartets etc.).

La circonstance, que HUND, dans sa théorie du magnétisme des terres rares, n'avait pas besoin d'envisager une telle interaction ne prouve pas qu'elle soit absente¹⁾. Le champ électrique qui est assez intense viendra plutôt augmenter que diminuer cette interaction; il se peut donc que le niveau fondamental de Gd^{+++} , tout en conservant d'une façon grossière les propriétés d'un niveau 8S , se décompose sous l'action du champ électrique de la façon exigée par notre théorie²⁾. Il est très désirable que l'expérience ou la théorie viennent éclaircir la question de l'état fondamental de l'ion $Gd^{+++3)}$.

Il reste encore à dire quelques mots sur le dédoublement du niveau fondamental, qui est absolument essentiel pour l'explication des mesures à l'aide de (2) I. L'ion Gd^{+++} possède un nombre impair d'électrons; or selon le théorème général que nous avons énoncé p. 1186 I la double dégénérescence des niveaux $\pm |m|$ ne pourra jamais être enlevée par un champ purement électrique, quelle que soit la forme de son potentiel. Il faudra donc chercher, si d'autres causes ne pourront pas intervenir pour amener un effet semblable à celui qu'un champ non-cylindrique pourra avoir pour les atomes contenant un nombre pair d'électrons.

Comme l'un de nous l'a déjà signalé, à la page 1189 I, l'interaction de résonance entre les ions voisins s'offre à l'esprit comme cause possible d'un tel effet. Nous espérons pouvoir nous occuper de cette question à une autre occasion; un grand nombre de problèmes semblent s'y attacher.

On pourra encore se demander s'il ne faudra pas peut-être attribuer la rotation dans le xénotime à encore un autre élément. Or, cela semble bien improbable; d'abord les autres éléments rares ne sont présents qu'en fort petites quantités (surtout les éléments dont le nombre atomique est impair et dont les ions trivalents pourraient montrer la décomposition en deux due au champ électrique); de plus, la théorie de HUND ne prévoit pour aucun élément, sauf le Gd , un état fondamental qui pourrait posséder une aimantation de 7 magnétons de BOHR,

§ 4. Remarques générales sur l'aimantation des cristaux.

La théorie de la rotation magnétique dans les cristaux uniaxes esquissée

¹⁾ Peut être il faut attacher une importance au fait que pour le Gd la théorie de HUND n'est pas en accord complet avec les expériences, quoique la déviation ne soit pas aussi grande que pour le Sm et le Eu . Voir *Zs. für Physik*, t. 33 (1925) p. 855.

²⁾ Il est bien entendu que si le niveau fondamental n'était pas abaissé par l'effet du champ électrique à une distance des autres niveaux grande par rapport à kT , la loi théorique aurait une tout autre forme que celle qui résulte des expériences.

³⁾ Probablement les belles expériences de FREED et SPEDDING (*Phys. Rev.* t. 34 (1929) p. 945, *Nature* t. 123 (1929) p. 525) nous fourniront des données importantes sur ce sujet.

dans l'article précédent est étroitement liée à un grand nombre d'autres problèmes qui se rattachent aux propriétés physiques de ces substances. Nous signalerons le seul que voici. Nos considérations nous mènent à des prédictions précises concernant l'aimantation de tels cristaux. Ainsi, on s'attendra à ce qu'une poudre de cristaux de fluorure de cerium, montrera dans toute direction un paramagnétisme qu'on pourra décrire exactement par la formule de LENZ et EHRENFEST ¹⁾ et qui correspond à 1 magnéton de BOHR. Les expériences qui ont été faites à des températures ordinaires avec le Ce_2O_3 et certains sels du Ce^{2+} , mènent à une aimantation d'environ $2.5 \mu_B$ et non pas $1 \mu_B$; cette valeur s'accorde assez bien avec la théorie de HUND qui considère les ions Ce^{+++} comme libres. Selon notre théorie on cherchera la cause de cette différence dans la structure du champ électrique auquel les ions Ce^{+++} sont assujettis dans ces cristaux. D'un côté le champ pourra être très faible de sorte que la décomposition du niveau fondamental sera très petite ou même absente. ³⁾ D'un autre côté le signe du champ pourra être opposé à celui de la tysonite, de sorte que l'état fondamental soit donné par $|m| = 5/2$. Dans ce cas l'aimantation aux températures ordinaires correspondrait à un nombre de magnétons de BOHR entre 2 et $2^{1/7}$, ce qui est 10 à 15 % plus petit que la valeur expérimentale. Enfin le cristal peut être tel que le champ électrique montre une grande déviation de la symétrie axiale; nous n'avons pas encore développé la théorie dans ce cas. En tous cas, des mesures de l'aimantation dans les cristaux uniaxes du Ce et d'autres terres rares, surtout aux basses températures, seraient très désirables.

Il convient enfin de remarquer qu'un dédoublement de niveau, tel que celui auquel nous sommes conduits pour le niveau fondamental dans le xénotime, donne comme conséquence théorique une image de la décomposition ZEEMAN des raies d'absorption, qui se rapproche beaucoup de la décomposition en quadruplet fréquemment observée ⁴⁾.

¹⁾ W. LENZ, Phys. Zeitschr. t. 21, p. 613 (1920). — P. EHRENFEST, Proc. Acad. Amst. 18 déc. 1920, Comm. Leiden Suppl. N°. 44b.

²⁾ CABRERA, C. R., t. 180 (1925) p. 668. — H. MEYER, Physik. Zeits. t. 26 (1925) p. 1 et p. 478.

³⁾ Comparez par exemple les résultats de BETHE (loc. cit. p. 141) pour les cristaux du système régulier.

⁴⁾ Voir JEAN BECQUEREL, Proc. Ac. Amst. Vol. 32, N°. 6 (1929), § 2, p. 751, Zs. für Phys. t. 58 (1929) p. 205.

Physics. — *The paramagnetic rotatory power of the crystals of xenotime at very low temperatures and the paramagnetic saturation.* By JEAN BECQUEREL and W. J. DE HAAS. (Comm. Phys. Lab. Leiden, N^o. 204a).

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

I. Summary of the anterior results.

Our experiments on the paramagnetic rotatory power of a crystal of tysonite ($(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd} + \text{Pr}) \text{F}_3$) in the direction of the optical axis have lead to the following law ¹⁾:

$$\varrho = \varrho_{\infty} \tanh \frac{\mu H}{\kappa T},$$

where: ϱ_{∞} = saturation rotation (function of the wavelength and of the temperature),

μ = active magnetical moment,

κ = constant of BOLTZMANN,

H = intensity of the magnetic field,

T = absolute temperature.

A remarkable fact is that the moment μ is found to be equal to a Bohr magneton, at least within the limits of accuracy of the measurements and of the estimation of the temperature.

We have given the reason why the enormous paramagnetic rotatory power of the tysonite ($\varrho_{\infty} = 10.04 \pi$ per mm. thickness for $\lambda = 5328.5 \text{ \AA}$, at 1.4°K) must be due to Ce^{+++} almost entirely. In fact the results of our measurements of the rotation for different wavelengths ²⁾ agree to one thousandth with the theoretical law of the paramagnetic rotatory dispersion of R. LADENBURG ³⁾ only one active substance being admitted.

On the other hand the above law in $\frac{H}{T}$ should be of an incomprehensible simplicity if several kinds of active ions had influences of the same order.

Cerium however is abundant in the tysonite, while praseodyme and neodyme are present in very small quantities only.

Cerium glass finally gives a much stronger rotation than a praseodyme or a neodyme glass.

We need not doubt therefore that the rotation is almost entirely due to the Ce^{+++} .

¹⁾ JEAN BECQUEREL and W. J. DE HAAS. These Proceedings 32, 536, 1929.

²⁾ JEAN BECQUEREL and W. J. DE HAAS. These Proceedings 32, 578, 1929.

³⁾ R. LADENBURG. Zs. f. Phys, 46, 168, 1927.

Other experiments¹⁾ have shown us, that also in the parisite $(\text{Ce, La, Nd} + \text{Pr}) \text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$ the active paramagnetic moment is equal to one magneton (or at least differs very little from the magneton).

We have remarked:

1st that the law of the hyperbolic tangent is the certain indication of the reversal of the sense of the magnetic moment under the action of the magnetic field and is thus in agreement with the views of LENZ and EHRENFEST on the magnetisation of the crystals.

2nd that the value found for the magnetic moment (the magneton) reveals a reversal of the magnetic axis of the only magnetogeneous electron of the C^{+++} 2).

3rd that this mechanism can be understood by admitting an internal electric field to provoke the rupture of the binding $(1s)^3$. This interpretation, first given as very hypothetical, will be justified in another paper (by H. A. Kramers).

It was desirable to extend these results by investigations on the rotation of other crystals. Among the most interesting ones as to its magneto-optical properties is the xenotime.

II. Measurements of the rotation of xenotime.

The crystal xenotime $(\text{Y, Er, Ce}) \text{PO}_4$ is remarkable by the multiplicity and the fineness of its absorption bands, due to the erbium, and by the enormous ZEEMAN effects shown by some of these bands. These properties however form a difficulty for the subject of our work viz. the determination of the rotation produced by the principal absorption (the absorption in the ultraviolet); each of the bands that is sensitive to the magnetic field, in the visible spectrum, contributes a little to the total magnetic rotatory power. In order to be sure getting rid from the perturbations due to these bands we must choose a wavelength at a distance of several hundreds of angströms from any intensive and sensitive band. Such a wavelength is found between the green group and the red group: the wavelengths used by us are $5615.66^\circ \text{ \AA}$ (ray of the iron) and 5780.1 (middle of the yellow rays of the mercury).

Another more serious difficulty is caused by the strong double refraction of the crystal: by small inevitable refractions in the cryostat it is impossible to realize a good parallelism of the luminous rays, so that the crystal plate (perpendicular to the optical axis) slightly depolarises the light.

With the xenotime the rotations are measured by degrees and no longer by multiples of π as with the tysonite. Thus the errors reach a considerable relative importance. On the other hand only a small thick-

1) Not published, as we intend to repeat the measurements with a higher precision.

2) JEAN BECQUEREL and W. J. DE HAAS, These Proceedings 32, 536, 1929; 32, 590, 1929.

3) JEAN BECQUEREL, These Proceedings 32, 749, 1929.

ness can be used, the crystals being not very transparent and the difficulty caused by the double refraction increasing with the thickness.

After some vain efforts with the half-shadow analyser, which has proved of no use because of the above-mentioned depolarisation we have adopted a method, less accurate, but the only one that enabled us to make measurements. This is the method of Broch: a canalculated spectrum is produced by means of a rotatory quartz plate (thickness about 2 cm); by turning the polariser or the analyser the black lines are displaced and we can bring a definite black line to cover a definite spectral line. If a plate of a uniaxial crystal, perpendicular to the axis, is inserted, the black lines do not change without a magnetic field. As soon however as the magnetic rotation appears they are displaced.

Then the analyser, placed in front of the split of the spectroscopic can be turned until the black line considered has come back on the chosen spectral line. The angle over which the analyser has been turned evidently gives the rotation of the luminous vibration.

With the plate of xenotime used by us the small depolarisation has the effect of rendering the black lines more diffuse, but they remain sufficiently sharp to be read, at least when the optical axis is exactly parallel with the mean direction of the beam. The precision of the measurements essentially depends on the degree of accuracy of this regulation, which must be made by trial, observing at the same time the aspect of the black lines.

For the measurements at very low temperatures the short time at our disposal constituted a new difficulty for this regulation (there is no helium in the cryostat for more than three hours).

Five series of measurements have been made:

a. one series at the temperature of 14.34° (hydrogen under a pressure of 6 cm mercury). These measurements are rather good: the accuracy generally amounts to a few tenths degree; accidentally the error has reached 1° ;

b. three series at the temperature of helium under atmospheric pressure. These measurements are less satisfactory than the preceding ones; generally the errors are smaller than 1° , but some are as large as 2° ;

c. one series at the temperature of 1.38° K, better than the series at 4.2° : the curve can be plotted with sufficient certainty.

Corrections. Two corrections have been applied; one for the rotation due to the cryostat and one for the diamagnetic rotation of the crystal. To obtain an estimation for the latter correction we assumed that for the low values of $\frac{H}{T}$ the paramagnetic rotation follows the law of CURIE:

$$\varrho = C \frac{H}{T};$$

where the coefficient C has been determined by the tangent in the origin to the curve found for 4.2° . With this formula the paramagnetic rotation is calculated for the maximum field at room temperature; on the other hand the rotation of the plate at this temperature has been measured with sufficient accuracy (without cryostat the beam of light can be made parallel very well, so that a half-shadow analysor can be used). On comparison of the calculated and measured values the latter is found to be negative and in absolute value inferior to the former one (which is also negative):

The difference represents the diamagnetic rotation. This rotation being proportional to the intensity of the field and with sufficient approximation independent of the temperature, all measurements at the low temperatures can now be corrected. Starting from the thus corrected value the calculation is repeated to obtain a better value of the diamagnetic rotation and new corrections. Still the diamagnetic rotation is determined only rather roughly, the coefficient C being supposed to have the same value at the ordinary temperature, and certainly this is not strictly the case.

III. General Results.

When the rotation is plotted as an ordinate against the variable $\frac{H}{T}$ as an abscissa, several important results are evident¹⁾.

1st At the temperatures that can be obtained with liquid helium and in a field above 20000 gauss; *the paramagnetic saturation is nearly total*. It is the first example of such a near approach to the saturation (of the order of 99 % from 4.2° for $H = 27000$ G.).

2nd The curves for 4.2° and for 1.38° have the same asymptote $\varrho_\infty = 75.35^\circ$ for $\lambda = 5615.66$) but they are very different from each other. The curve for 1.38° lies below that for 4.2° ; the deviation which reaches a maximum of about 9° between the values 1500 and 2000 for $\frac{H}{T}$ is much larger than the experimental errors. This may also be expressed by saying, that the two curves have not the same tangent in the origine, though their saturation values are equal. From this follows, that *the ratio $\frac{\varrho}{\varrho_\infty}$ cannot be represented by a function of the only variable $\frac{H}{T}$* .

Thus the law of rotation for xenotime is more complicated than those we found for the tysonite and for the parisite.

We may further remark, that also for rare earth glasses (*Ce, Pr, Nd, Dy*) the ratio $\frac{\varrho}{\varrho_\infty}$ has been found to be a function of the only variable $\frac{H}{T}$ ²⁾.

¹⁾ The graphs will be published in another paper Comm. 204b.

²⁾ The investigations on the glasses have not yet been published.

3rd The rotation cannot possibly be represented by a LANGEVIN function ¹⁾

$$\varrho = \varrho_{\infty} \left(\coth a - \frac{1}{a} \right).$$

If f.i. a curve of this form is calculated having the same tangent in the origin as the experimental curve that is obtained for 4.2°: and passing through the extremity of this latter one (given by the mean value of the rotations measured for the highest value of H), a magnetic moment of 17.8 μ_B is found, which evidently is impossible. Moreover the calculated curve deviates strongly from the experimental one: it is inferior (3° à 4°) to the experimental curve in the region from $\frac{H}{T} = 3000$ to $\frac{H}{T} = 4000$; and finally it does not approach rapidly enough the saturation value.

4th The curve obtained for 1.38° by taking the values of H (or of $\frac{H}{1.38}$) as abscissae certainly is not a hyperbolic tangent. The curve for 4.2° on the contrary has the aspect of a hyperbolic tangent. In fact it is very near the hyperbolic tangent corresponding to $\mu = 6\frac{1}{2} \mu_B$ or rather to a value of μ a little superior to $6\frac{1}{2} \mu_B$ but distinctly below $7 \mu_B$.

As to the curve for 14.36°, it is represented still better by a hyperbolic tangent with $\mu = 7 \mu_B$ nearly. It is evident that with increasing temperature the simple law

$$\varrho = \varrho_{\infty} \tanh \frac{\mu H}{\kappa T}$$

is approached, where μ has a value near $7 \mu_B$ (perhaps of exactly 7 magnetons).

As to the asymptote for 14.36°, it is certainly a little higher than the asymptote for 4.2° or 1.38°. The limiting value ϱ_{∞} too decreases when the temperature falls below 14° K., but it reaches a value which remains practically constant below 4.2°.

The determination of the law of the rotation, based on theoretical considerations and its experimental verification will form the subject of other papers. Here we only wanted to indicate the general results, that are evident at first sight. Finally we give the numbers resulting from the measurements (corrected for the rotation of the cryostat and for the diamagnetic rotation).

The determination of ϱ_{∞} for the temperature of 4.2° has been made by application of the method of least squares to all measurements and

¹⁾ The results obtained with the xenotime eliminate the classical function in a still more convincing way than those found for the tysonite. For the tysonite namely the rotations remain much more below the saturation value.

1st series of measurements. $T = 14.34^\circ \text{ K.}$, $\lambda = 5615.66 \text{ \AA.}$

$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$
127.1	4.4_5°	838.4	30.1_5°	1612	49.4_5°
374.4	13.5_5°	1159	38.3°	1683	51.0°
421.3	13.9_5°	1173	39.4_5°	1770	52.9°
536.4	19.0°	1407	44.9_5°	1846	55.4_5°
677.5	24.5°	1451	47.4°	1864	55.5°
698.5	24.9_5°	1569	49.0°	1864	55.3°

2nd series. $T = 4.22_2^\circ$. $\lambda = 5615.66$.

$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$
170.1	7.4_5°	2269	58.5_5°	3799	69.8°	5783	73.8_5°
530.8	18.9°	2502	60.7°	4165	71.4_5°	6000	74.6_5°
721.3	24.6°	2718	62.3°	4604	73.05°	6083	74.1_5°
875.4	30.6_5°	2862	63.0_5°	4842	73.6°	6181	74.1_5°
1540	46.5_5°	3036	64.6°	4871	73.3_5°	6323	75.6°
1765	50.0_5°	3201	66.4°	5072	73.7_5°	6316	73.7°
1943	53.2_5°	3386	67.2_5°	5304	73.9_5°	6317	73.5_5°
2148	57.1_5°	3514	67.9°	5591	73.6_5°	6314	74.9_5°
						∞	$75.3_5^\circ \text{ (calc.)}$

3rd series. $T = 4.25_4^\circ$. $\lambda = 5780.1$.

$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$
191.7	5.9_5°	2034	53.3°	5356	74.4_5°
374.6	11.1°	2332	58.8°	5867	75.8_5°
660.9	22.3_5°	2730	62.2°	5996	75.1_5°
1193.5	36.9_5°	3507	68.2_5°	6073	75.0_5°
1537	45.0°	4431	73.0_5°	6175	73.3°
1759	48.8°	5066	73.8_5°	6264	74.2°
				∞	75.3_5°

4th series. $T = 4.23_0^\circ$. $\lambda = 5780.1$.

$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$
353.4	13.5°	1410	43.2°	2461	60.8°	5253	72.1°
529.9	19.8°	1586	48.3 ₅ °	3056	66.0°	5617	75.1°
705.9	23.9°	1762	51.6 ₅ °	3398	68.7°	5953	73.0°
882.5	28.3°	1913	54.5°	3797	69.9 ₅ °	6292	74.39°
1058	33.2 ₅ °	2110	56.8 ₅ °	4499	71.3 ₅ °	∞	mean of 9 measurements
1234	37.2 ₅ °	2285	58.6 ₅ °	4845	72.1°		75.3 ₅ °

5th series. T mean = 1.38_2° . $\lambda = 5615.66$.

$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$	$\frac{H}{T}$	$-e$
313.7	9.1°	2193	46.8°	7959	72.2°	18284	74.1 ₅ °
369.5	10.7°	2818	54.9°	12958	74.3°	18394	74.8 ₅ °
478.4	13.0 ₅ °	3282	60.0 ₅ °	13969	73.6°	18738	75.0°
693.7	17.5 ₅ °	3863	62.8 ₅ °	15521	73.0 ₅ °	18897	76.1 ₅ °
1031.8	26.3 ₅ °	4450	67.4 ₅ °	16272	75.3°	19217	75.6°
1364	33.4 ₅ °	5072	68.4 ₅ °	16835	75.4 ₅ °	19335	75.1°
1624	39.9 ₅ °	6127	70.5°	17429	73.9°	∞	seems to be the same as at 4.2°
1905	44.6°	7319	72.3°	17738	75.7 ₅ °		

by assimilating the curve with a hyperbolic tangent. The error due to this assimilation certainly is very small.

The values of ρ_∞ have been calculated for the two radiations used (5615.76 and 5780.1) and in the following tables the rotations for 5780.1 have been reduced to those for 5615.66 by multiplication by the ratio of the values of ρ_∞ (0.972₆).

We express our best thanks to Mrs CAPEL and BLOM for their kind help during the experiments.

Physics. — *Experimental Verification of the theory of the paramagnetic rotatory polarisation in the crystals of xenotime.* By JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS and H. A. KRAMERS. (Comm. Phys. Lab. Leiden 204b),

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

The investigations on the paramagnetic rotation of the plane of polarisation in a plate of xenotime (perpendicular to the optical axis) formed the subject of a recent paper ¹⁾. In another one ²⁾ the following theoretical law has been given:

$$\varrho = \varrho_{\infty} \frac{\mu H}{\sqrt{\mu^2 H^2 + K^2}} \operatorname{tgh} \frac{\sqrt{\mu^2 H^2 + K^2}}{\kappa T}, \quad \dots \quad (1)$$

where ϱ_{∞} = saturation rotation,

μ = magnetic moment (= $mg \mu_B$),

H = intensity of the magnetic field,

T = absolute temperature,

κ = constant of BOLTZMANN,

K = constant, the double value of which gives the distance between two energy levels extremely close to each other, resulting from a duplication of the fundamental state.

We intend to show, that this formula is in agreement with the experiments and to determine the most probable value for the magnetic moment.

Though the rotation is not a function of a single variable $\frac{H}{T}$, it is still easy to plot the curves by taking the values of $\frac{H}{T}$ as abscissae; this is allowable, as the temperatures at which the different series of measurements have been made are either absolutely constant or extremely little variable. In the figures 1 and 2 two graphs, representing reduced curves, have been given; they have the same scale for the ordinates but different scales for the abscissae.

Fig. 1 gives the ensemble of the measurements at 1.38°K. and at 4.23°K. The inferior curve I, which extends up to the abscissa 19330 corresponds to the temperature 1.38°: the superior curves II (the ex-

¹⁾ Comm. Leiden 204a.

²⁾ Suppl. Comm. Leiden 68b.

plication of which will be given later on) do not extend further than the abscissa 6320 and refer to the measurements at 4.23° .

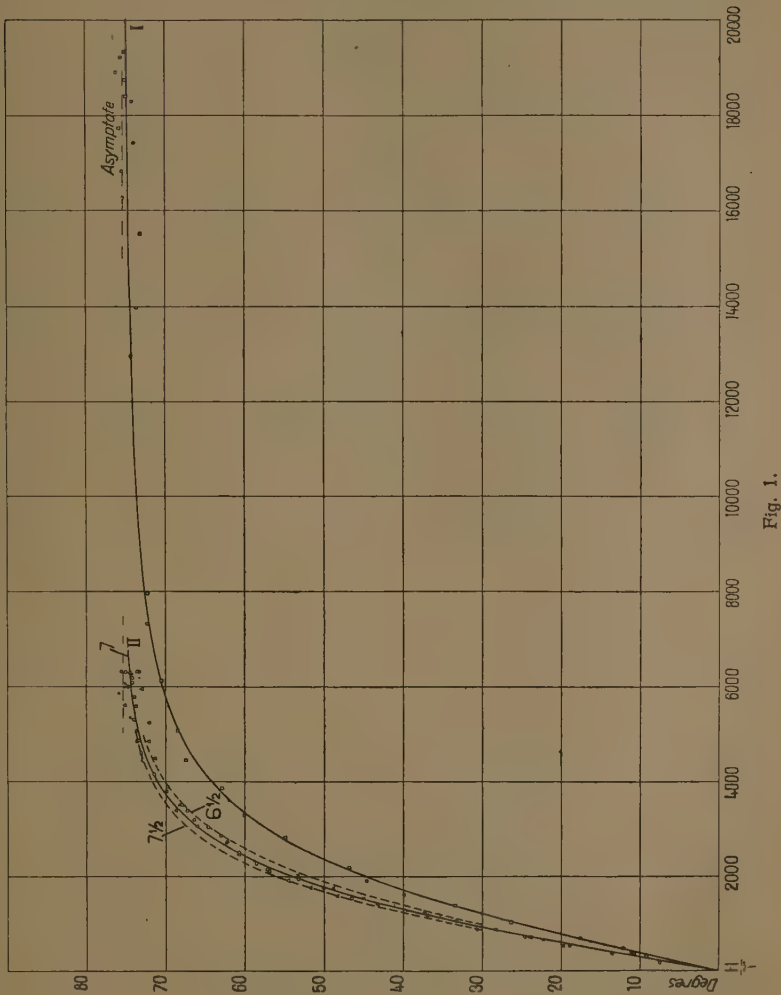


Fig. 1.

In fig. 2 the scale of the abscissae has been tripled, in order to represent the experiments at 4.2° more distinctly. Now the inferior curve I represents only part of the measurements at 1.38° . The curves drawn on the right hand side of the graph with a displacement of the origin of coordinates, relate to the experiments at 14.36°K . (hydrogen under a pressure of 6 cm mercury). The marked points indicate the measured

values. The five series of measurements mentioned in the preceding paper, cited above, are indicated in the following way:

- 1st series T constant 14.34°K . Points \circ , figure 2 curve III, right hand side of the graph.
 2nd series $T_{\text{mean}} \left. \begin{array}{l} 4.22_2^{\circ}\text{K const. Points } \circ \\ 4.25_4^{\circ}\text{K const. Points } \times \end{array} \right\}$
 3rd series $4.23_5^{\circ} \left. \begin{array}{l} 4.23_0^{\circ}\text{K. const. Points } \triangle \end{array} \right\}$
 4th series T oscillating between 1.39_3° and 1.37_1° points \square , $T_{\text{mean}} 1.38_2^{\circ}$.
 5th series

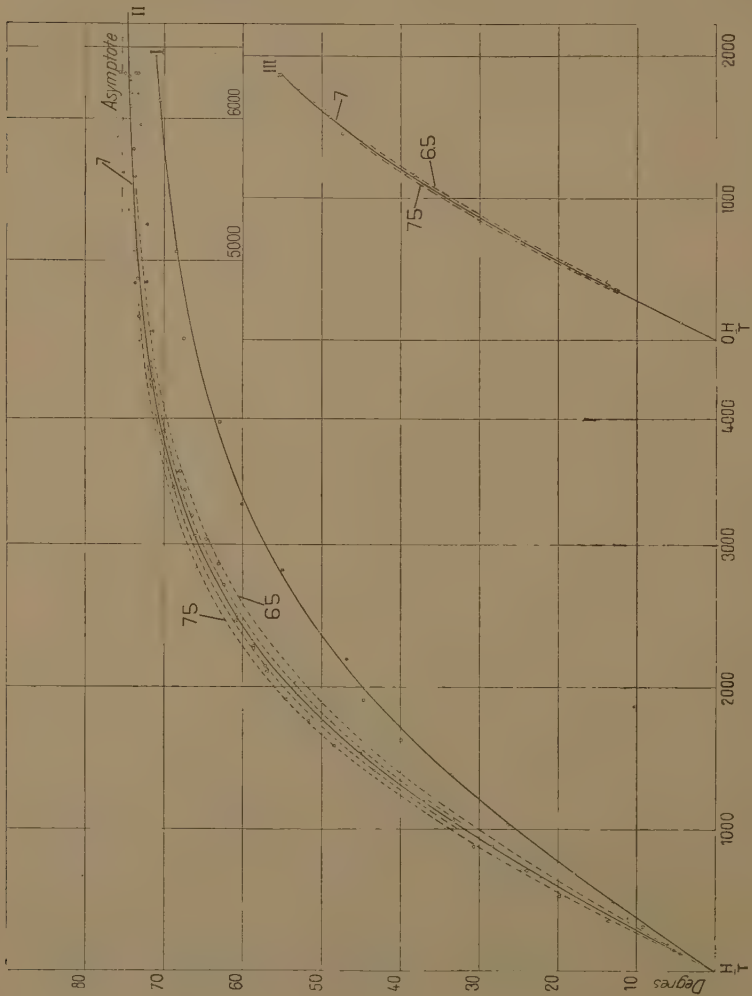


Fig. 2.

For the 5th series the temperatures have been determined from minute to minute; for each measurement $\frac{H}{T}$ has been calculated with the temperature at the moment of observation; for the theoretical curves the mean temperature 1.38^o has been used.

A preliminary study of the results (first paper) has shown that passing from 1.38° to 4.23° and to 14.34° we find a tendency of the rotation to follow the simple law:

$$\varrho = \varrho_{\infty} \tanh \frac{\mu H}{xT} \quad (2)$$

with μ nearly equal to $7 \mu_B$.

(In fact, if K is small compared with κT , the formulae (1) and (2) give only slightly differing results as is evident from formula (1)).

It is therefore reasonable to try this value of μ to represent the experiments at the temperatures 4.23° and 1.38° by formula (1).

Having plotted the *experimental* curve representing the measurements at 1.38° as exactly as possible, we have passed the theoretical curve (formula 1) through the point of the experimental curve with the abscissa 5000 under assumption of the value of q_∞ (75.3° for $\lambda = 5615.7$ and for a thickness of 0.80 mm.) from the first paper. The values adopted for the magneton and for the constant of BOLTZMANN are the following:

$$\mu_B = 0.9216 \cdot 10^{-20} \text{ (corresponding to } \frac{e}{m} = 1.769 \cdot 10^7 \text{)}$$

$\kappa = 1.3708 \cdot 10^{-16}$ (after BIRGE).

In this way we find :

for $\mu = 7\mu_B$, $K = 1.96_0 \cdot 10^{-16}$.

The full-drawn curves on the two graphs are the theoretical curves calculated with these values of μ and of K . For 1.38° the theoretical curve is found to coincide nearly with that one drawn initially without intervention of any formula. For the temperatures of 4.23° and of 14.34° the theoretical curves are equally satisfactory.

It is however interesting to examine with what precision the values of μ and of K can be determined from the experiments.

Let us consider first the measurements at 1.38° . If μ is kept fixed, formula (1) is very sensitive to a variation of the value assumed for K : e.g. if we always take $\mu = 7 \mu_B$, varying K^2 over $\pm 10\%$, we obtain two curves (not drawn in the graphs) which are not so satisfactory for small or medium values of $\frac{H}{T}$ (5000 f.i.) as the curve obtained with the constant K calculated above.

If now we choose a value of μ considerably different from $7\mu_B$, e.g.

$6\frac{1}{2}\mu_B$ or $7\frac{1}{2}\mu_B$ and if we pass the theoretical curve through the same point as above, we obtain new values for K , with which the representation of the measurements remains good (these curves very close to the drawn curve are omitted in the figure).

If thus we only consider the experiments at 1.38° a wide margin remains for the choice of the value of μ . If on the contrary μ is given, the constant K is sufficiently well defined.

Fortunately the situation is reversed with respect to the curves for 4.23° and 14.34° . For a given value of μ they are nearly insensitive to a variation of K (within the limits compatible with the experiments at 1.38°), but they are strongly influenced by a variation of μ .

The results are evident as soon as we remark that, as has been said already, the values of ϱ corresponding to formula (1) approach those given by formula (2) more and more as the temperature rises.

From this follows, that the determination of μ and of K will be improved by the comparison of the results obtained at the three temperatures used. In Fig. 1 for $T=4.23^\circ$ the full-drawn curve ($\mu=7\mu_B$) is surrounded by the curves (dotted) calculated with $6\frac{1}{2}\mu_B$ (inferior curve) and $7\frac{1}{2}\mu_B$ (superior curve); in each case the value taken for K is that which is best suited to represent the measurements at 1.38° .

In Fig. 2 these same curves for $6\frac{1}{2}\mu_B$ and for $7\frac{1}{2}\mu_B$ are found again, moreover we have inserted the curves calculated with $6.8\mu_B$ and with $7.2\mu_B$.

Except for the immediate neighbourhood of the origine and of the asymptote (regions where the different curves are very close together) the points representing the measurements lie between the curves corresponding to $6\frac{1}{2}\mu_B$ and to $7\frac{1}{2}\mu_B$; it is even likely that these limits can be further reduced and that μ must lie between $6.8\mu_B$ and $7.2\mu_B$.

For the temperature 14.34° the ordinate of the asymptote can be calculated with the least squares, assuming as a first approximation the form of a hyperbolical tangent: the value found depends a little on the choice of μ . The full-drawn curve, as has been said above, has been calculated for $7\mu_B$: we find then $\varrho_\infty = 78.4^\circ$ ¹⁾. The dotted curves have been calculated for $6\frac{1}{2}\mu_B$ and for $7\frac{1}{2}\mu_B$ in such a way that they cut the curve for $7\mu_B$ in the same point with abscissa the highest value of $\frac{H}{T}$ used²⁾. It is evident, that the curve corresponding to $7\mu_B$ represents measurements best.

¹⁾ The asymptote found in this way is higher than at 4.23° (difference 3.1°) and this needs not surprise us: the same is found with the tysonite, the parisite and the rare earth glasses. The absorption by the active bands diminishes when the temperature decreases; it becomes constant only at extremely low temperatures.

²⁾ These curves are closer together than those calculated for the temperature 4.2° , because we have passed the curves through the same point near the origin instead of giving them the same asymptote.

The result of this discussion is that formula (1) has been well verified and that the most probable value of the active magnetic moment is 7 magnetons. The constant K has then the value $1.97 \cdot 10^{-16}$. In the second paper cited above, it is said that this magnetic moment is probably that of the gadolinium ion.

Finally we wish to express our thanks to Mrs CAPEL and BLOM for their valuable assistance in the experiments.

Anatomy. — *On the course of hair-currents.* By Prof. L. BOLK.

(Communicated at the meeting of October 26, 1929).

Among the many questions that are raised by the hair-covering of the mammals, the course of the hair-currents is not the least interesting. The phenomenon that causes this problem may be supposed to be generally known. The hairs do not maintain the same direction over the entire surface of the body, but in various territories this direction is different. Sometimes this change in direction takes place gradually, sometimes suddenly, even causing the meeting of two opposite currents.

Now the question what cause determines the direction of those currents has been put by several authors, and has been answered in widely varying ways.

In the following short communication I intend to develop a point of view that gives after my opinion a simpler answer than my predecessors who were occupied with this problem.

At least partly. For I do not intend to discuss the phenomenon of the hair-currents in its full extent, in the first place because I should lack the time to carry this out, and secondly while I am not clear about the causes of all peculiarities in the structure of the hair-covering.

This touches especially the occurrence of the so-called hair-spirals, of which the best-known is found on the crown of the scalp. But in other places of the body the same spirals occur or may occur.

A short review of the most important opinions on the causes of the direction of hair-currents may precede my own opinion. But first it is necessary to answer the question, how it is possible that the hairy covering will show currents. To answer this is very simple. The phenomenon is caused by the fact, that the hairs are always implanted in the skin in an oblique direction. If the hairs should grow in a direction, perpendicular to the skin — which in man is sometimes seen as an abnormality in the frontal part of the scalp — there should be no hair-currents.

One of the first to offer an opinion on the cause of the direction of hair-currents was ESCHRICHT, who is also one of the first describers of those currents in man. He was of opinion that the way of ramification of the bloodvessels in the skin determines the direction of implantation of the hairs. A knowledge of the anatomy of the skin-vessels, more complete than ESCHRICHT had at his disposal, showed this opinion to be erroneous.

VOIGT, and more recently FRIEDENTHAL and DANFORTH ascribe a predominant influence to local forces of tension and stretching, existing in the deeper layers of the skin. Those local tensions vary widely and

determine the so-called cleaving-direction of the skin. And the hair-currents are said to concur with the cleaving-direction. Sometimes this may be the case, but the opposite is found so often, that the dependence of direction of hair on direction of cleaving must be rejected.

DARWIN seeks to explain the direction of hair-currents by an external cause, the action of the influence of surroundings. The direction of the hair-currents should be such as to cause the rain to stream downward without penetrating between the hairs. He illustrates this opinion by drawing the attention to a curious phenomenon that was already known, i. e. the direction of the hair-current on the upper limbs of anthropomorphous apes. For since in man the hair-currents of the fore-arm runs from the thumb-edge towards the edge of the little finger, in the anthropomorphous apes, especially in Orang, the hairs show an oblique direction from below upward.

Already OWEN and MILNE EDWARDS had drawn attention to this fact. Now WALLACE had observed that the Orang is accustomed to put its arms on its head when it is raining. In this position as DARWIN points out the hairs of the fore-arm are directed point downward, and the raindrops therefore run over the hairs.

The most extensive study on the direction of the hairs in various mammals and in man is by KIDD. He was the first to point out, that an explanation of the direction of hair-currents must start from the fact, that originally there was only a single current, i. e. from head towards tail, and that each deviation is secondary. This remark of KIDD is perfectly true, and also SCHWALBE started his explanation from the primitive and simple structure of the hair-covering. After KIDD the secondary deviations are caused by mechanical influences, such as pressure and gravitation, or by hereditary results of habits. In this way he explains why in man the current on the vault of the cranium runs as a rule from left to right, as a result from the habit to comb the hair from left to right. It is clear that KIDD takes in this instance the cause for the result, for it is because the hair-current runs from left to right we do part the hair on the left side.

The last author who has made a broader and more general study on the hair-currents is G. SCHWALBE. This author also starts from a primitive structure of the hair-covering in KIDD's sense, but explains the deviations in a entirely different way. The nucleus of SCHWALBE's theory asserts that the hairs are implanted in such a direction as to minimise the resistance of the body or its parts in forward movement. "The direction of the hairs" says the author, "are hereditary phenomena of adaptation to the forms of movement of mammals". SCHWALBE states a number of examples to prove the correctness of his theory, which is not very difficult considering the large variability of hair-currents in mammals. Against those examples many refuting the same might be advanced. Limiting myself to man I draw for instance attention to the current on the back of the foot. This current runs from ankle towards toes, therefore against the forward movement of

the foot: The same is true for all monkeys living on the ground, for instance the troop of the baboons.

This short historical review will make it clear how divergent the opinions of the authors on this point have been.

I now will set forth my personal opinion, which, as had been said already, differs from those stated above. The starting-point however, is the same as SCHWALBE's, viz. the principle advanced by KIDD of the single and generalised direction of the hairs in the primitive covering, running from head towards tail, in cranio-caudal direction.

In the following I will limit myself to the causes of the hair-currents of the limbs.

The understanding of those causes I owe in a certain sense to a casual observation. Once, when I removed the fetus of an American monkey (*Mycetes*) from the uterus, I was struck with the fact that the hair-currents on trunk and limbs had the same direction, notwithstanding the limbs showed the "fetal" position and were bent. The only exception was the hair-current of the foot. With this reservation all hair-currents ran in cranio-caudal direction, viz. parallel to the long axis of the body. Now, since the limbs are bent in their joints and their parts therefore make different angles with the axis aforesaid, the hair-currents of the limbs must run obliquely to the long axis of the limb, the angle being different in every part. (Fig. 1)

This phenomenon was too remarkable to regard it as accidental. And considering it I finally arrived at a conclusion on the causes of the hair-currents of the limbs. I will start with formulating the same, and then to explain it. The direction of the hair-current on any part of a limb is determined by the direction under which this part grows out of the trunk when developing. The following may elucidate this statement.

The limbs grow like sprouts from the embryonal trunk, the latter therefore passing through a short limbless period. It is therefore evident that the extremities are covered with skin that was originally part of the skin of the trunk. However, it is true, that there is not yet any development of hair in the period of sprouting of the limbs. But as the case in the rest of the embryonic skin, in the part covering the bud of the extremity the primitive cranio-caudal direction of the hair will be present potentially.

If, by some cause or other, an extremity should not develop, the field that was destined to become its skin, should remain skin of the trunk and its hairs should run in caudal direction.

The direction of the hairs on the limbs therefore has been fixed in principle. But the relation of this direction to the long axis of the limb is determined by a special condition, viz. by the direction under which an extremity or its parts sprouts from the trunk. Let us first consider the simplest case, i. e. the entire extremity grows out of the trunk with its long axis parallel to the primary cranio-caudal direction of the hairs.

If this be the case, the entire hair-covering of the limb will show one

single current, running from shoulder towards the fingers. If we suppose in a second case the extremity to sprout with its long axis perpendicular to the direction of the primary hair-current, its hair-current will maintain a course across the limb, that is to say, from the embryonic upper edge towards the embryonic lower edge, i.e. from the edge of the thumb towards the edge of the little finger.

However, those two cases are hypothetical, and only serve to elucidate the agency determining the direction of hair-currents on the limbs.

In reality the extremities grow out of the trunk in a more complicated way, causing the structure of the hair-covering to become more intricate.

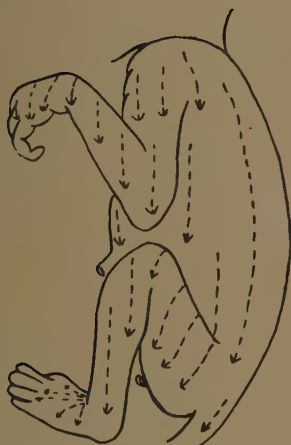


Fig. 1.



Fig. 2.

We will follow this process for the upper extremity in man. It is known, that the three parts of the extremity: hand, fore-arm and upper-arm grow successively from the trunk or liberate themselves from it. First appears, like a flat protuberance, the hand, the thumb being directed craniad, the edge of the little finger caudad, when the part is wholly free from the trunk. When the hand is placed on the chest the thumb turned upwards, the original position is repeated. In this position the course of the current on the back of the hand is cranio-caudad, as it was on the embryonic skin of the trunk that has been pushed out as covering of the budding hand.

I believe that in this way the direction of the hair-current on the back of the hand, running from thumb-edge towards edge of little finger, is explained. In reality the structure of the hair-covering of the hand is somewhat more complicated, as is shown in Fig. 2. In the territory between

first and second metacarpal bone a so-called centre of radiation does exist, the few hairs on the first phalanx of the thumb are directed towards the nail, on the index and also more or less on the middle-finger they are directed obliquely downward and towards the little finger, and on the fourth and fifth finger only the course is purely crosswise as it is on the back of the hand. After my opinion on the cause of the direction of the currents this peculiarity is readily explained. It is only necessary to conceive a turning of the hand when growing from the trunk. The thumb is first to bud from the hand-plate and runs in cranio-caudal direction, the course of the hairs therefore being along this edge towards the fingertip. Now when the hand-plate grows further out of the trunk it is turned in such a way that the thumb-edge is turned upwards and the long axis of the hand assumes a position perpendicular to the primary cranio-caudal hair-current. This turning will cause the direction of the current on the back of the hand to change from longitudinal to transverse. The structure of the hair-covering of the hand of man yields a good example to illustrate the conclusion I will draw finally, viz. that the course of the hair-currents contains information on the mechanism of the budding of the extremities. Now we will consider the fore-arm. When the handplate has grown out of the trunk completely the fore-arm follows. The hair-covering on this part is very simple, the current has an radio-ulnar course, perpendicular to the long axis of the fore-arm. It is known that this part of the upper limb in man grows out of the trunk in dorso-ventral direction, in a position therefore that is permanent in quadrupeds. But this direction runs perpendicular to the general primary course of the hair-current, it is therefore self-evident that the hairs on the skin of the fore-arm must run in a transverse direction. In order to make this clear hand and fore-arm are brought into the fetal position, i.e. with thumb upward against the chest. In this position the hair-current of the fore-arm is again similar to the primary hair-current. Precaution must be taken to hold the upper-arm against the trunk in a vertical position. On this latter part in man the hairs run in proximo-distal direction, following the long axis of the arm. This direction is similar to the direction of budding of the upper-arm from the trunk in relation to the primary hair-current. For in the young human embryo the upper-arm originally holds a cranio-caudal position against the trunk, assuming only later a more dorso-ventral position.

This short explanation shows that there is indeed a relation between the course of the hair-currents on the upper limb and the direction under which each part grows out of the trunk or frees itself from the same. When it is established that in Orang the hair-current on the fore-arm has not a pure transversal direction but runs somewhat upward, the conclusion can be drawn that in this ape this part of the extremity grows out of the trunk in a more or less cranial direction.

When the hair-currents on the lower extremity of man are investigated after the views as stated here, it will appear that the course of the currents

here also can be explained by the way the extremity originates. Allowance must be made however for the marked curving of the axis of the body in the region from which the lower extremity sprout forth. The direction of the hair-current on the back of the foot, viz. towards the toes, informs us of the fact that the foot-plate was directed originally parallel to the primary hair-current of the trunk, the same being true for the course of the hairs of the lower leg. The mechanism of development of the lower limbs is therefore different from that of the upper extremities, where the transversal direction of the hair-currents is predominant.

Chemistry. — *Ueber die Bedeutung der Fe^{II} - und Fe^{III} -Komplexe von Kohlehydraten und Polyalkoholen für den Mechanismus der FENTON'schen Reaktion.* Von A. TH. KÜCHLIN und J. BÖESEKEN.

(Communicated at the meeting of October 26, 1929).

Anlässlich der kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von WIELAND und FRANKE (Ann. 475, pag. [1929]) schien es uns erwünscht, unsere Untersuchungen über den Mechanismus der Kohlehydrat-Polyalkohol-Oxydation durch das System Fe^{II} - H_2O_2 , mit denen wir schon seit einigen Jahren beschäftigt sind, teilweise zu publizieren.

Eine überwiegende Rolle bei dieser Oxydation spielen die Komplexverbindungen von Fe^{II} -Salzen mit den Kohlehydraten, deren Bestehen für den Fall von Fruktose bereits vor einem halben Jahre durch unsere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht war. Diese komplexen Ferroverbindungen werden zweifelsohne mit anderen Kohlehydraten und Polyalkoholen in schwach saurem Milieu in größerem oder geringerem Masse gebildet. Auch Ferrisalze bilden Komplexe, welche sich sofort durch ihre intensiv gelbe Farbe kenntlich machen. Werden diese Lösungen mit einem geringen Uebermasz von Lauge behandelt, so präzipitiert kein Ferrihydroxyd, sondern die Lösung bleibt klar. Diese Tatsache hatte bereits GRAHAM bei seinen kolloidchemischen Untersuchungen (1860—1870) festgestellt, jedoch, soweit uns bekannt, nicht weiter untersucht. Von uns wurde auf kolorimetrisch-analytischem Wege und durch Absorptionsphotographien mit und ohne zweitem Komponenten (SCHAEFER, Z.f. anorg. Ch., 104, p. 216) nachgewiesen, dass auch hier in schwach saurer Lösung Komplexe auftreten. Nun liegt es nahe anzunehmen, dass der Oxydation von Fruktose und Glukose zu Osonen durch eine schwach saurer Kupferazetatlösung, welche wir beobachteten und in unserer ersten Mitteilung beschrieben (KÜCHLIN und BÖESEKEN, Recueil 47, 1011 (1928)) auch Komplexbildung vorangeht. Dieser Komplex ist unstabil und zerlegt sich unter Abspaltung von Oson und Cu_2O oder metallischem Cu. Die Unstabilität dieses Komplexes nimmt in entsprechendem Grade zu, je weniger Kohlenstoffatome das Kohlehydrat enthält; denn bei der Zerlegung des Dioxazeton-Kupferazetat-Komplexes (bei Zimmertemperatur) ist schon nach einigen Stunden Cu_2O wahrzunehmen, während Fruktose-Kupferazetat nach KÜCHLIN und BÖESEKEN (l.c.) erst nach einem Monat 30 % Umwandlung ergibt (berechnet nach dem Cu_2O -Gewicht. Glukose ergibt in derselben Zeit eine viel geringere Umwandlung.)

Nun denken wir uns diese Ferrokomplexverbindungen als aktiv gegen-

über H_2O_2 , d.h. sie addieren primär H_2O_2 , und zwar bis zu 20—25 Äquivalenten (siehe experimentellen Teil); danach findet entsprechend der Stabilität Zerlegung in oxydiertes Kohlehydrat oder Polyalkohol statt, wobei gleichzeitig das Fe^{II} in Fe^{III} übergeht. Der Rest der Reaktion ist eine induzierte Oxydation des oxydierten Substrates. Unveränderte Fruktose, welche nach dem primären Stosz noch zu einem grossen Teil vorhanden ist, wird an sich durch das System $\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}_2$ nicht oxydiert. Das nach dem primären Stosz gebildete Oson wird, falls es ein Aldehyd ist, durch Fe^{III} -Salze in α -Ketosäure umgewandelt (noch zu veröffentlichende Beobachtungen), wobei Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert wird. Diese Reaktion ist von der H^+ -Ionenkonzentration der Lösung abhängig (K. und B., loc. cit.). Nach dem primären Effect findet also eine Hinundherwandlung des Ferri-Ions in das Ferro-Ion statt und umgekehrt. Sobald jedoch Fe^{II} vorhanden sind, entstehen wieder die aktiven Komplexe, dann natürlich in geringer Konzentration, welche wieder imstande sind H_2O_2 zu addieren und als ternären Komplex zu zerlegen. Es handelt sich dann jedoch um eine Konkurrenz des Oson-Ferrokompleses und Kohlehydrat-Ferrokompleses, sodasz es von der Unstabilität und von den Konzentrationen in bezug aufeinander abhängt, auf welche Weise die Verteilung des restierenden H_2O_2 stattfinden wird. Nun ist durch einige Experimente festgestellt, dasz der Oson-Ferro-Komplex weniger schnell oxydiert wird als der Ferro-Kohlehydratkomplex, sodasz hieraus gefolgert werden musz, dasz das Oson der Lieferant der Fe^{II} -Ionen wird, welche aufs neue von der unangetasteten Fruktose gebraucht werden, nach dem Schema:

I $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fruktose} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}} \text{ Fruktosekomplex}$ (Konz. abhängig von der H^+ -Konzentration)

II $\text{Fe}^{\text{II}} \text{ Fruktose} + n \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}_{n \text{ H}_2\text{O}_2} \text{ Fruktose}$ (ternärer Komplex)

III $\text{Fe}^{\text{II}}_{n \text{ H}_2\text{O}_2} \text{ Fruktose} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{Oson} + n \text{ H}_2\text{O}$

IV $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Oson} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{Ketosaure}$

V $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fruktose} \rightleftharpoons \text{Fruktose Fe}^{\text{II}}$

$\searrow \text{Oson} \rightleftharpoons \text{Oson Fe}^{\text{II}}$

$\text{Fe}^{\text{II}} \text{ Fruktose} + \text{H}_2\text{O}_2$ usw.

Nun wird Reaktion IV verzögert durch H^+ (siehe Anmerkung oben), sodasz bei niedrigeren p_{H} -Werten der Primäreffect sich viel deutlicher gegenüber dem Rest der Reaktion abhebt. Besonders bei den bei 0° ausgeführten Experimenten kommt dies sehr deutlich zum Ausdruck, weil die Reaktionen III und IV dann langsam verlaufen und das Bild des Primäreffektes nicht durch die bei 30° sehr schnell fortschreitende weitere Oxydation getrübt wird. Bei den Oxydationen von Polyalkoholen (welche Versuche für Erythrit gemeinschaftlich mit H. R. H. SICCAMA, für Glyzerin mit ROYAARDS angestellt wurden und die in kurzer Zeit an anderer Stelle veröffentlicht werden), ward unsere Aufmerksamkeit auf eine merkwürdige Erscheinung hingelenkt. Bei der kinetischen Verfolgung der Reaktion (Oxydation von Glyzerin) fanden wir namentlich in stark sauren

Lösungen und bei grösser Glycerinkonzentration in bezug auf die H_2O_2 -Konzentration, nach dem primären Stosz wieder ein Steigen des H_2O_2 -Titers.

Dieses Steigen der H_2O_2 -Konzentration fällt mit einem Trübewerden der Reaktionsflüssigkeit zusammen, während die Reaktion nach diesem Zeitpunkt nur äusserst langsam weiterverläuft. Dies sei an der Hand einiger Experimente erläutert.

Reaktionsgemisch I:

25 ccm $\frac{8}{10}$ Mol. Glycerin	H_2O_2 (chemisch rein, Merk)
1.00 ccm H_2SO_4 0.1024 N	Glycerin (bestimmt auf nassem Wege
5 ccm H_2O_2 0.500 Normal	in H_2O -Lösung mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
5 ccm kristallisiertes FeSO_4 $\frac{1}{40}$ M.	und H_2SO_4 , siehe Dissertation BRAAK,
14 ccm H_2O	Delft, 1928).

H_2O_2 wurde mit meinem Uebermasz von SnCl_2 und J_2 tritriert (KÜCHLIN und BÖESEKEN, l.c.).

Verhältnis Glycerin : H_2O_2 : $\text{FeSO}_4 = 8 : 1 : \frac{1}{20}$. Es werden jedesmal 5 ccm. des Reaktionsgemisches abpipettiert.

Zeit nach Beginn in Min.	Konz. H_2O_2 per 5 ccm in ccm $\text{J}_2 \frac{0.100}{n}$	Anfangskonz. per 5 ccm Gemisch 5.00 ccm $\frac{1}{10}$ N Jod.
2	2.69	Der primäre Stosz (H_2O_2 -Verbrauch in den ersten zwei Minuten) beträgt
7	2.26	
12	2.27	

20.0 Aequivalente ($2\text{FeO} + \text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$). Das Reaktionsgemisch wurde fast gleich nach dem Anfang trübe.

Reaktionsgemisch II:	Verhältnis Glycerin : H_2O_2 : $\text{FeSO}_4 = 8:2:\frac{1}{20}$
25 ccm $\frac{8}{10}$ Mol. Glycerin	Zeit in Min. Konz. H_2O_2 per 5 ccm
1.00 ccm H_2SO_4 0.1024 N.	2 6.32
10 ccm H_2O_2 0.500 Normal	7 5.60
5 ccm FeSO_4 $\frac{1}{40}$ molar	12 6.09
9 ccm H_2O .	Anfangskonzentration H_2O_2 10.00 per 5 ccm

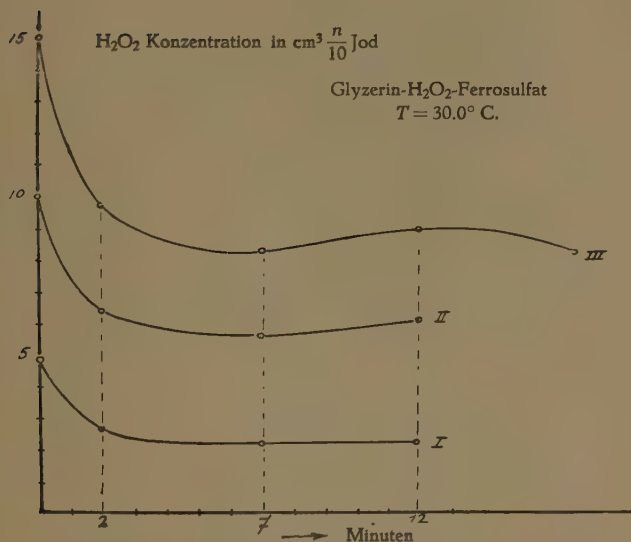
Der primäre Stosz beträgt 31.1 Aequivalente; das Reaktionsgemisch wird nach 7 Minuten trübe.

Reaktionsgemisch III:	Verhältnis Glycerin : H_2O_2 : $\text{FeSO}_4 = 8:3:\frac{1}{20}$
25 ccm Glycerin $\frac{8}{10}$ molar	Zeit in Min. Konz. H_2O_2 per 5 ccm
1.00 ccm H_2SO_4 $\frac{1}{40}$ molar	2 9.72
15 ccm H_2O_2 0.500 Normal	7 8.24
5 ccm FeSO_4 $\frac{1}{40}$ molar	12 9.86
4.0 ccm H_2O	17 8.20
	Anfangskonzentration H_2O_2 15.00 per 5 ccm

Der primäre Stosz beträgt 44.5 Aequivalente; das Reaktionsgemisch wird nach 12 Minuten trübe.

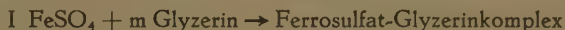
Diese 3 Versuche wurden bei einem p_H von 2.84 angestellt (gemessen in einem BJERRUM—ARRHENIUS'schen Keilkolorimeter. (Siehe Graphik I.)

GRAPHIK I

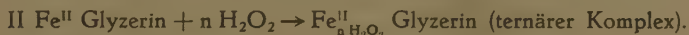


Der Anfangspunkt der Reaktion wird als Durchschnitt der zum Entleeren der Pipette benötigten Zeit genommen.

Die hierbei auftretenden Erscheinungen können wir, auch in Zusammenhang mit dem Studium der Oxydationsprodukte des Glycerins und mit den kinetischen Messungen über das ganze saure p_H -Gebiet folgenderweise erklären. In einer Glycerin-Ferrosulfatlösung kommen Komplexe vor, deren Zusammensetzung von dem Konzentrationsverhältnis Glycerin-Ferrosulfat abhängt. Dieses ist bereits an der grünen Farbe dieser Lösungen deutlich wahrnehmbar.



Diese Komplexe denken wir uns als aktiv in bezug auf H₂O₂, im Gegensatz zu den Ferrikomplexen, welche relativ stabil gegenüber H₂O₂ sind. Die Konzentration dieser Komplexverbindungen ist von der H'-Konzentration des Reaktionsgemisches abhängig. Schematisch wird dann der Verlauf der Reaktion folgendermassen dargestellt:

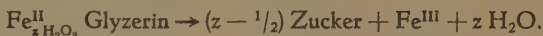


Diese Reaktion müssen wir uns stufenweise vorstellen, da es nicht

wahrscheinlich wäre, dass mehr als 2 Moleküle H_2O_2 gleichzeitig mit dem Komplex reagieren wurden.



Liegt, wie bei Versuch I der Fall ist, ein starkes Untermasz von H_2O_2 vor, so verläuft die Addition des H_2O_2 zum Ferroglyzerinkomplex (erste Stufe von Reaktion II) sehr schnell, worauf sofort wieder Zerlegung stattfindet, und zwar laut folgender Formel:

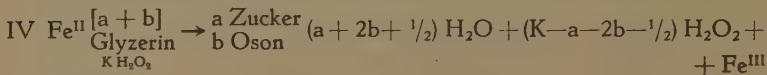


Da der Uebergang von Fe^{II} zu Fe^{III} Wasserstoffionen erfordert und diese in nicht hinreichendem Masze vorhanden sind, entsteht eine Trübung des basischen Ferrisalzes und die Oxydation hört praktisch auf (siehe Tabelle Versuch I, und Graphik (Glyzerin)).

Versuch II bietet ein anderes Bild dar. Die H_2O_2 -Addition dauert länger, da wir uns denken können, dass jede folgende Stufe langsamer verläuft, je mehr wir uns dem Sättigungszustand des ternären Komplexes nähern. Das H_2O_2 in diesen ternären Komplexen ist offenbar bei der sehr schnell ausgeführten Titration mit SnCl_2 in H_2SO_4 -Lösung diesem Reduktionsmittel gegenüber stabil. Die Reaktion H_2O_2 SnCl_2 ist eine Zeitreaktion, deren Ablauf in einigen Sekunden jedoch durch ein groszes Uebermasz an SnCl_2 bewirkt werden kann. Nun ist also in der stark sauren Lösung, in welcher titriert wird, komplexgebundenes H_2O_2 neben freiem H_2O_2 vorhanden. In den wenigen Sekunden, in denen das freie H_2O_2 angegriffen wird, hat sich zweifelsohne auch ein kleiner Teil des komplexgebundenen H_2O_2 umgewandelt; doch findet letztere Umwandlung nicht weiter statt, da unmittelbar hiernach das Uebermasz an SnCl_2 mit Jod zurücktitriert wird. Bei Versuch II und auch bei Versuch III fällt der Zeitpunkt, wo die Trübung einsetzt, mit der Zunahme der H_2O_2 -Konzentration zusammen, welche Tatsache mit unserer Auffassung über den Mechanismus im Einklange steht. Die Reaktion bleibt hier jedoch nicht stehen; denn nach 12 Minuten hat die H_2O_2 -Konzentration wieder abgenommen.

Es handelt sich hier wahrscheinlich um zwei miteinander konkurrierende Reaktionen, nämlich:

1. die Zerlegung des ternären Komplexes laut nachstehender Formel:



wo $b \gg a$,
und

2. die induzierte Oxydation neuer Mengen Glyzerin oder Zucker (wobei das System Oson-Ferri der Lieferant der Ferro-Ionen ist), falls natürlich, wie in unserem Falle bei $p_{\text{H}} = 2.84$ genügend H-Ionen vorhanden sind, um in gelöstem Zustande basisches Ferrisulfat liefern zu können. (Das Oson wird durch ein teilweise hydrolysiertes Ferrisulfat oxydiert. Eine von uns angestellte, noch zu publizierende Untersuchung

erbrachte, dass Glukoson sowohl in stark saurem Milieu (p_H 1—2) wie bei p_H 3—4 nicht oder sehr langsam umgewandelt wird).

Auch Versuch III lässt sich völlig mit Vorstehendem erklären.

Oxydationsversuche mit Fruktose.

Das molekulare Verhältnis von Fruktose, H_2O_2 und Ferrosulfat in diesen Versuchen ist stets 1 : 1 : $\frac{1}{20}$. Der p_H wird durch Zusatz jedesmal verschiedener Mengen H_2SO_4 variiert. Das Volumen des Reaktionsgemisches wird stets bis zu 100 ccm. ergänzt; hierin befinden sich $\frac{1}{200}$ g Mol. Fruktose, $\frac{1}{200}$ g Mol. H_2O_2 und $\frac{1}{4000}$ g Mol. Ferrosulfat. Die Versuche werden in schmelzendem Eise ausgeführt, während das H_2O_2 auch vorher auf diese Temperatur gebracht wurde. Die benutzten Chemikalien waren MERCK'sche Fruktose mit 0.08 % Asche und 0.14 % H_2O_2 ; das $FeSO_4$ 7 Aq enthielt keine Spur Ferri und ergab nach genauer Bereitung einer Lösung von bestimmter Stärke mit $KMnO_4$ theoretische Ziffern für den Gehalt an Ferro. Das H_2O_2 war „chemisch rein“, von MERCK; dasselbe enthält geringe Spuren eines Stabilisators; doch da fortführend dieses H_2O_2 benutzt wurde, ist dieser Umstand für die Gesamtübersicht der Versuche nicht von Bedeutung. Der p_H wurde in dem BJERRUM—ARRHENIUS'schen Keilkolorimeter (LAUTENSCHLÄGER, München) bestimmt, welches vorher mit bekannten, mit des H_2 -Elektrode gemessenen Säurelösungen geeicht wurde. Die Genauigkeit beträgt etwa 0.02 Einheiten des p_H .

Es wurden für jeden Versuch folgende Bestimmungen vorgenommen :

1. Diejenige des p_H vor der Reaktion, d.h. des p_H des Reaktionsgemisches ohne H_2O_2 ; an Stelle des letzteren trat Wasser.
2. Die Bestimmung der gesamten Säurezunahme, ausgedrückt in ccm $\frac{1}{10}$ Lauge.
3. Die kinetische Verfolgung des H_2O_2 -Verbrauches mit $SnCl_2$ und J_2 .
4. Eine quantitative Osazonbestimmung in einem aliquoten Teil des Reaktionsgemisches, welche vorher in einer Reihe Duplobestimmungen auf ihre Genauigkeit hin geprüft wurde.

Der End- p_H wurde nicht gemessen, da diese Feststellung für die Gesamtübersicht über die Reaktion unwesentlich ist.

Die bei 0° ausgeführten Experimente sind in nachfolgender Tabelle vereinigt. (S. 1224.)

Die Anfangskonzentration des H_2O_2 war in allen Fällen 5.0 ccm. $\frac{n}{10}$ Jod per 5 ccm. Reaktionsgemisch mit einem Durchschnittsfehler von ca. 0.75 %. Der primäre Stosz in Aequivalenten wurde stets nach den ersten zwei Minuten bestimmt. Die Stoppuhr wurde in dem Moment abgedrückt, wo die Pipette von 10 ccm. sich zur Hälfte entleert hatte.

Die Anzahl Aequivalente des primären Stoszes ist nach der H_2O_2 -Menge berechnet, welche erforderlich ist, das vorhandene Ferro in Ferri zu überführen.



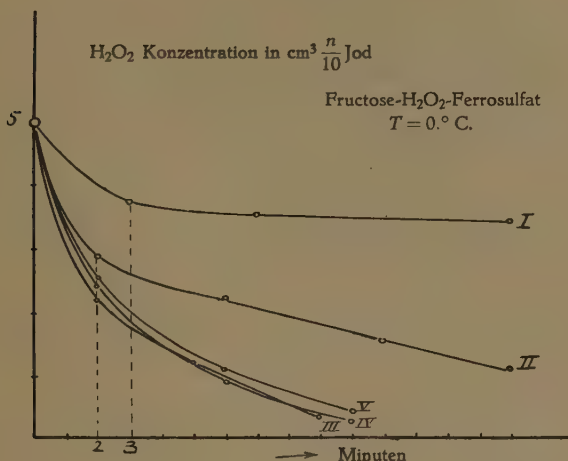
Versuch I	Zeit nach dem Anfang	Konz. H_2O_2 per 5 ccm Reaktionsgemisch in $\frac{n}{10}$ Jod	pH der Reaktionsflüssigkeit	Primärer Stosz	Osazonbestimmung
50 ccm $\frac{1}{10}$ Mol. Fruktose	3'	3.74			
10 ccm $\frac{1}{40}$ Mol. Ferrosulf.	7'	3.55	1.54	10.0	129.0 mg
4 ccm 1 NH_2SO_4	15'	3.46			Osazon per 25 ccm
10 ccm H_2O_2	30'	3.36			Reaktionsflüssigkeit
26 ccm H_2O					
Versuch II					
50 ccm $\frac{1}{10}$ Mol. Fruktose	2'	2.90	vor dem Versuch		
10 ccm $\frac{1}{40}$ Mol. Ferrosulf.	6'	2.33	2.29		127.8 mg
6.5 ccm H_2SO_4 0.105 N.	11'	1.54	nach dem Versuch	17.0	Osazon per 25 ccm
10 ccm H_2O_2	15'	1.08	2.31		Reaktionsgemisch
23.5 ccm H_2O					
Versuch III					
50 ccm $\frac{1}{10}$ Mol. Fruktose	2'	2.16	vor dem Versuch		
10 ccm $\frac{1}{40}$ Mol. Ferrosulf.	5'	1.22	4.12		124.3 mg
1 ccm 0.0105 N H_2SO_4	9'	0.33	nach dem Versuch	23	Osazon per 25 ccm
10 ccm H_2O_2			ca. 3.2		Reaktionsgemisch
29 ccm H_2O					
Versuch IV					
50 ccm $\frac{1}{10}$ Mol. Fruktose	2'	2.38			
10 ccm $\frac{1}{40}$ Mol. Ferrosulf.	6'	0.88			127.5 mg
5 ccm 0.001 N H_2SO_4	10'	0.28	vor dem Versuch	21.0	Osazon per 25 ccm
10 ccm H_2O_2			4.40		Reaktionsgemisch
25 ccm H_2O					
Versuch V					
50 ccm $\frac{1}{10}$ Mol. Fruktose	2'	2.52			
10 ccm $\frac{1}{40}$ Mol. Ferrosulf.	6'	1.07	vor dem Versuch	20.0	127 mg
10 ccm H_2O_2	10'	0.42	5.38		Osazon per 25 ccm
30 ccm H_2O					Reaktionsgemisch

(Siehe Graphik II)

Die mittlere Säurezunahme betrug 14.40 ccm. $\frac{n}{10}$ per 50 ccm. Mol. Fructose.

Die quantitative Osazonbestimmung, welche ausgearbeitet ward, wurde folgenderweise ausgeführt: 25 ccm. Reaktionsgemisch (nach Beendigung

GRAPHIK II



des Versuches) werden in der Kälte mit 4.5 ccm reinem Phenylhydrazin und 5.5 Eisessig + 15 ccm. H_2O behandelt. Danach wird 3 Minuten gut umgerührt, wobei das Osazon sich in Flocken ausscheidet. Nach nochmaligem Zusatz von 50 ccm. H_2O_2 wird das Ganze eine Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen, abfiltriert, mit 150 ccm. 1.5 %iger Essigsäurelösung dekantiert, wieder abfiltriert, mit 100 ccm. H_2O ausgewaschen, wieder mit 150 ccm. H_2O dekantiert und durch einen Glasfiltertiegel, welcher vorher gewogen ist, abfiltriert. Die letzten Reste Osazon werden mit 75 ccm. H_2O in den Tiegel gespült. Danach wird der Niederschlag in vacuum (15 mm.) über P_2O_5 bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Eine Blankobestimmung mit einer zweimal konzentrierteren Fruktoselösung als im Reaktionsgemische vorkommt, ergibt unter denselben Umständen *keine* Spur Niederschlag.

Die aus den quantitativen Versuchen erhaltenen Niederschläge wurden gesammelt und 6 mal aus Anisol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug dann konstant 195° , war also 10° niedriger als der des Glukosazons.

N-Analyse:

4.077 mg ergeben 0.532 ccm bei 22°C. und 749.5 mm. $\% \text{N} = 14.9 \%$.
 3.789 mg ergeben 0.492 ccm bei 18°C. und 747.7 mm. $\% \text{N} = 15.0 \%$.

Theoretisch für $\alpha\beta$ Osazon von Glukonsäure:



„ „ Hydrazon-Hydrazide von α Ketoglukonsäure:



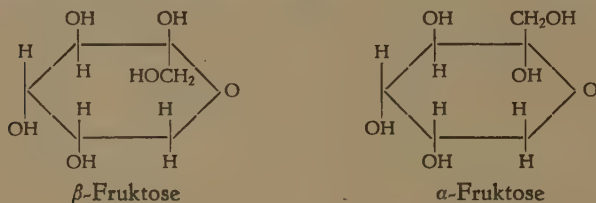
Die zweite Möglichkeit wurde durch folgende Erwägungen eliminiert:

1. Ergab ein Präparat von α -Ketoglukonsäure aus β -Diazetonfruktose, welche durch Oxydation mit KMnO_4 und KOH und Zerlegen des gebildeten K.Salzes erhalten war (OHLE und dessen Mitarbeiter, B 57 1566, 58 2577 (1924)) unter denselben Verhältnissen wie bei dem Versuch nach etwa 3 Stunden noch *keine* Spur Niederschlag;

2. erhellt aus der nachstehenden Sauerstoffbilanz, dass die Menge Osazon (auch die titrierbare Säure) ziemlich gut mit dem H_2O_2 -Verbrauch übereinstimmt, entsprechend der Formel:



Betrachtet man die räumliche Konfiguration der beiden Fruktoseformen



in Zusammenhang mit dem Einfluss von $\text{Fe}^{\text{II}} \text{SO}_4$ auf die Mutarotationskonstante, von der am Schlusse dieses Artikels die Rede ist, dann ist es klar, dass das FeSO_4 imstande ist, auf zwei Weisen Komplexe zu bilden, in Zusammenhang mit der günstigen Lage der OH-Gruppen I und II in der β - und α -Fruktose.

Das Oson aus der α -Fruktose (aldehydisches Oson) ist der Lieferant der Fe^{II} -Ionen, wobei es α -Ketoglukonsäure bildet, welche weiter in $\alpha\beta$ -Diketoglukonsäure überführt wird. Das $\alpha\beta$ -Diketoson (entstanden aus β -Fruktose) wird dann ebenso wie Fruktose via den ternären Komplex (siehe S. 1219) auch in $\alpha\beta$ -Diketoglukonsäure überführt.

Ueber die Versuche mit Glukose wird in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Zusammenfassung:

1. Die Sauerstoffbilanz.

0.9 g. Fruktose (50 ccm. $\frac{1}{10}$ mol.) lieferten durchschnittlich 508.4 mg. Osazon. Die Löslichkeit des reinen Osazons bei 21° betrug pro 100 ccm. H_2O 2.65 mg. im Durchschnitt. Nimmt man einfachheitshalber annäherungsweise an, dass die Löslichkeit sich durch ein Uebermasz an Phenylhydrarin-azetat und ein Uebermasz an Fruktose nicht ändert, so beträgt mit 575 ccm H_2O für jede Bestimmung die Gesamtkorrektur 60.8 mg.

Die gefundene Gesamtmenge Osazon beträgt 569.2 mg. = 290.3 mg. Diketokarbonsäure = 275 mg. Fruktose, äquivalent mit $\frac{275}{900} \times 50 \times 3$ ccm. $\frac{1}{10}$ molar H_2O_2 = 45.9 ccm. $\frac{1}{10}$ mol. H_2O_2 .

Die gesamte Zunahme an titrierbarer Säure betrug für jeden Versuch durchschnittlich 14.4 ccm. $\frac{n}{10}$, äquivalent mit 14.4×3 ccm. $\frac{1}{10}$ molar H_2O_2 = 43.2 ccm. $\frac{1}{10}$ molar H_2O_2 .

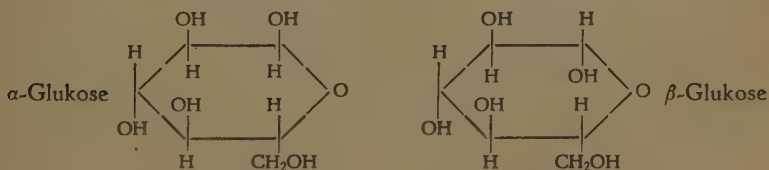
Theoretischer Verbrauch an H_2O_2 = 50 ccm. $\frac{1}{10}$ mol.

2. Der primäre Stosz in seiner Abhängigkeit vom p_{H} .

Bei Betrachtung der Tabelle I fällt sofort auf, dass die Kurve in bezug auf das Maximum nicht symmetrisch ist. Bei der Oxydation von Fruktose steigt der primäre Stosz stark bei dem Uebergang von p_{H} 1.54 zu p_{H} 4.12 worauf er nahezu konstant bleibt. Wir haben wahrscheinlich in diesem schwach sauren Gebiet (von p_{H} 4.12 bis 5.38) eine annähernd konstante Fe^{II} -Fruktosekonzentration vor uns.

Auch bei unseren Versuchen mit Glycerin (noch zu veröffentlichende, gemeinschaftlich mit ROYAARDS angestellte Untersuchungen) trafen wir eine analoge Erscheinung bei der Abhängigkeit des p_{H} vom primären Stosz. Letzterer steigt von etwa 3 bis 11 Äquivalenten bei einer Zunahme des p_{H} von 1.8 bis 2.5, und bleibt dann nahezu konstant. Aus diesen Analogien zeigt sich auch deutlich, dass der Ferroglyzerinkomplex 1^o. viel weniger durch H-Ionen im schwach sauren Gebiet (p_{H} 2.5 bis 4) beeinflusst wird) und 2^o. dass entweder die Konzentration des Komplexes oder die Aktivierung der Wasserstoff-Sauerstoffbindung in dem inneren Komplexzustand geringer ist als bei Fruktose. Die grössere Empfindlichkeit in dem inneren Komplexzustand bei Fruktose kann auch die Folge des Ringsauerstoffatoms sein.

Es ist nun auch vollkommen klar, weshalb bei Vergleichung der primären Stösze bei gleichen p_{H} von Fruktose und Glukose (noch zu publizieren) derjenige der Fruktose die Ueberhand behält. Nämlich sowohl die α - wie die β -Fruktose besitzen 2 OH-Gruppen (darunter 1 OH-Gruppe vom Glukosid C-Atom), welche für die Bildung von FeSO_4 -Komplexen günstig liegen. Glukose dagegen besitzt diese nur in einer Form, und zwar der



α -Form, wobei sich die OH-Gruppe des Glukosid-C-Atoms mit der folgenden räumlich an einer Seite der Ringebene befinden.

Eine sehr starke Stütze für diese Eisenkomplexe-Theorie ist ausser dem noch zu beschreibenden experimentellen Material und den daraus zu

ziehenden Schlussfolgerungen der Umstand, dass Ozonen bisher nur auf 3 Wegen zu erhalten sind:

1. Bei unseren Experimenten.
2. Durch Oxydation mit Cu-Azetat von Kohlehydraten (KÜCHLIN und BÖESEKEN, l.c.).
3. Mittels der Osazonreaktion.

Die ersten beiden Reaktionen sind analog (Komplextheorie); die dritte Reaktion steht isoliert und bedarf gewisz noch näherer Untersuchung. Bei Oxydationen mit andern Agenzien, wie HNO_3 (KILIANI), KMnO_4 , Bromwasser, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 werden entweder andere Alkoholgruppen ausserhalb der Aldehydgruppe angegriffen, welche meistens am anderen Ende des Moleküls liegen (Glukose \rightarrow Zuckersäure, Galaktose \rightarrow Schleimsäure) oder die Aldehydgruppe wird in Karboxylsäure überführt (Glukose \rightarrow Glukonsäure), z.B. mit Bromwasser.

In völligem Einklange mit Obigem steht die Untersuchung JOLLES' (M. 32, 623, 1911), welcher letzterer Glukose mit H_2O_2 oxydierte *ohne* Fe^{II} -Salz als Katalysator. Diese Versuche wurden bei 37°C . angestellt und in etwa 10 Tagen ward das H_2O_2 verbraucht, wobei sich zweifelsohne ein groszer Teil des Peroxyds in H_2O und O_2 zerlegte. Im Reaktionsgemisch konnte JOLLES *nur* Glukuronsäure nachweisen, *keine Spur* Oson. Das H_2O_2 wirkt dann als sehr schwaches Oxydationsmittel im Sinne von HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 . Durch das *Metallsalz*, hier Fe^{II} -Salz, wird also die OH-Gruppe neben dem glukosidischen C-Atom aktiviert.

Die Fe^{III} - und Fe^{II} -Fruktosekomplexe.

Die Fe^{III} -Komplexe.

Schon das folgende qualitative Experiment lässt das Bestehen dieser Komplexe vermuten. Zwei Lösungen von FeCl_3 von derselben Konzentration (sehr schwach gelb gefärbt) werden bzw. mit H_2O (a cmm) und 10 %iger Fruktoselösung (a ccm.) verdünnt.

Die erste Lösung ist dann praktisch ungefärbt ($\text{FeCl}_3\text{—H}_2\text{O}$), die zweite Lösung dagegen ist hellgelb geworden.

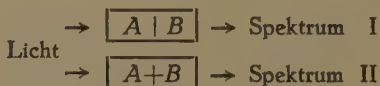
Um dies exakt zu beweisen, ist die folgende Methode angewandt worden:

Man photographiert ein Absorptionsspektrum einer gewissen FeCl_3 -Lösung sowie dasjenige einer Fruktoselösung, von einander getrennt, bei einer gewissen Schichtdicke, und wiederholt diese Aufnahmen bei verschiedener Schichtdicke und einer gleichen Belichtungszeit.

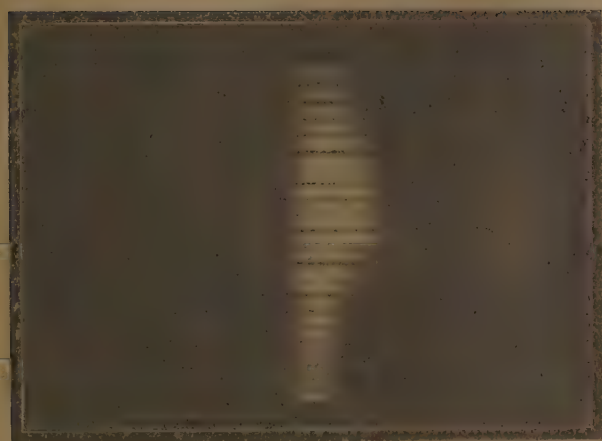
Danach verfährt man in gleicher Weise unter genau denselben Verhältnissen mit der gemischten Lösung. A = FeCl_3 -Lösung

B = Fruktoselösung.

Schematisch:



A. TH. KÜCHLIN UND J. BÖRSCHKE: UEBER DIE BEDEUTUNG DER
 Fe^{II} - UND Fe^{III} -KOMPLEXE DER KOBALTHEYDRATEN UND POLYALKO-
 HOLEN FÜR DEN MECHANISMUS DER FENTON'SCHEN REAKTION.



$FeCl_3$

komplex-
 liches
 $SpFe^{III}$

Komplex

ziehenden Schlussfolgerungen der Umstand, dass Osonen bisher nur auf 3 Wegen zu erhalten sind:

1. Bei unseren Experimenten.
2. Durch Oxydation mit Cu-Azetat von Kohlehydraten (KÜCHLIN und BÖESEKEN, l.c.).
3. Mittels der Osazonreaktion.

Die ersten beiden Reaktionen sind analog (Komplextheorie); die dritte Reaktion steht isoliert und bedarf gewisz noch näherer Untersuchung. Bei Oxydationen mit andern Agenzien, wie HNO_3 (KILIANI), KMnO_4 , Bromwasser, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 werden entweder andere Alkoholgruppen ausserhalb der Aldehydgruppe angegriffen, welche meistens am anderen Ende des Moleküls liegen (Glukose \rightarrow Zuckersäure, Galaktose \rightarrow Schleimsäure) oder die Aldehydgruppe wird in Karboxylsäure überführt (Glukose \rightarrow Glukonsäure), z.B. mit Bromwasser.

In völligem Einklange mit Obigem steht die Untersuchung JOLLES' (M. 32, 623, 1911), welcher letzterer Glukose mit H_2O_2 oxydierte *ohne* FeII -Salz als Katalysator. Diese Versuche wurden bei 37°C . angestellt und in etwa 10 Tagen ward das H_2O_2 verbraucht, wobei sich zweifelsohne ein grosser Teil des Peroxyds in H_2O und O_2 zerlegte. Im Reaktionsgemisch konnte JOLLES *nur* Glukuronsäure nachweisen, *keine Spur* Oson. Das H_2O_2 wirkt dann als sehr schwaches Oxydationsmittel im Sinne von HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 . Durch das *Metallsalz*, hier FeII -Salz, wird also die OH-Gruppe neben dem glukosidischen C-Atom aktiviert.

Die FeIII - und FeII -Fruktosekomplexe.

Die FeIII -Komplexe.

Schon das folgende qualitative Experiment lässt das Bestehen dieser Komplexe vermuten. Zwei Lösungen von FeCl_3 von derselben Konzentration (sehr schwach gelb gefärbt) werden bzw. mit H_2O (a cmm) und 10 %iger Fruktoselösung (a ccm.) verdünnt.

Die erste Lösung ist dann praktisch angefärbt ($\text{FeCl}_3\text{—H}_2\text{O}$), die zweite Lösung dagegen ist hellgelb geworden.

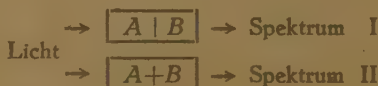
Um dies exakt zu beweisen, ist die folgende Methode angewandt worden:

Man photographiert ein Absorptionsspektrum einer gewissen FeCl_3 -Lösung sowie dasjenige einer Fruktoselösung, von einander getrennt, bei einer gewissen Schichtdicke, und wiederholt diese Aufnahmen bei verschiedener Schichtdicke und einer gleichen Belichtungszeit.

Danach verfährt man in gleicher Weise unter genau denselben Verhältnissen mit der gemischten Lösung. A = FeCl_3 -Lösung

B = Fruktoselösung.

Schematisch:



A. TH. KÜCHLIN UND J. BÖESEKEN: UEBER DIE BEDEUTUNG DER
 Fe^{II} - UND Fe^{III} -KOMPLEXE VON KOHLEHYDRATEN UND POLYALKO-
HOLEN FÜR DEN MECHANISMUS DER FENTON'SCHEN REAKTION.



Weicht nun II von I ab, so tritt Komplexbildung auf (falls natürlich der Komplex gefärbt ist). (Lifschitz, Spectroscopie, Colorimetrie, S. 293). Da eine der Komponenten in unserem Fall nicht in dem sichtbaren Teil des Spektrums absorbiert, können wir bei I die Fruktoselösung fortlassen. Es wurde mit einem Gitterspektrographen der Firma FUESS (Berlin) operiert. Die Lichtquelle war eine Nernstlampe. Die verschiedene Schichtdicken wurden mittels einer speziell zu diesem Zweck konstruierten Röhre erhalten. Das FeCl_3 war 0.06 Mol., in Fall I mit einem gleichen Volumen H_2O verdünnt, in II mit einer 15 %igen Fruktoselösung. Die Belichtungszeit war stets gleich: 90 Sekunden. Die Dicke der Schichten variierte von 20 mm. \rightarrow 2 mm.

Die Photographie läßt also deutlich den Unterschied der Absorption erkennen. Diese Absorption ist sehr stark in dem blaugrünen Teil des Spektrums.

Um ferner etwas über die Anzahl Moleküle, welche sich an der Komplexbildung beteiligt, zu ermitteln, können wir folgenderweise verfahren (LIFSCHITZ, S. 293).

A = Eisenchlorid

B = Fruktose.

Angenommen, dasz die Komplexbildung nach folgender Formel stattfindet:



Anfangskonzentration $A = x$ } Es wird gleichzeitig dafür Sorge getragen,
 " " $B = a - x$ } dasz sowohl A wie B gesondert eine
 gleiche Konzentration haben.

Konz. Komplex im Gleichgewichtszustand = y .

Wir bereiten nun eine Reihe Mischverhältnisse von A und B, wobei Sorge getragen wird, dasz die Gesamtkonzentration = a ist; x variiert, und bestimmen bei einer bestimmten Wellenlänge die Extinktion. In meinem Falle absorbiert der Komplex viel stärker im blaugrünen Gebiet als eine der Komponenten. Wenn nun bei einem bestimmten Wert von x die Konzentration des Komplexes y ihren Höhepunkt erreicht, dann ist

$$\frac{x}{a} = \frac{n}{n+m}.$$

Der Beweis lautet wie folgt:

$$k = \frac{y}{(x-ny)^n (a-x-my)^m}$$

$$\ln k + n \ln (x-ny) + m \ln (a-x-my) = \ln y \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Wenn bei bestimmtem x , y ein Maximum ist, musz nachstehender Formel genügt werden:

$$\frac{dy}{dx} = 0.$$

$$\text{I. differenzieren: } + \frac{n(l-n y')}{x-ny} + \frac{m(-l-m y')}{a-x-my} = \frac{y'}{y}.$$

Hierin $\frac{dy}{dx} = 0$ substituiert ergibt:

$$\frac{n}{x - n y} = \frac{m}{a - x - m y} \quad \begin{array}{l} n(a - x) = m x \\ n a - n x = m x \end{array}$$

Bequemlichkeitshalber wird $a = 10$ genommen $\frac{x}{a} = \frac{n}{n+m}$ und x wird variiert von $1 \rightarrow 10$.

Die Experimente wurden bei 2 Wellenlängen ausgeführt, nämlich $480 \mu\mu$ und $490 \mu\mu$. Natürlich wurde erst geprüft, ob die FeCl_3 -Lösung in verschiedenen Verdünnungen additiv absorbierte, m.a.W. ob das BEER'sche Gesetz aufging. Dies erwies sich in der Tat als der Fall. Die Extinktionsmessungen bei den zwei obengenannten Wellenlängen wurden mit dem Color-Analyser, System KEUFFEL und ESSER, ausgeführt. Dies ist also eine visuelle Methode, wobei die Genauigkeit bei verschiedenen Duplobestimmungen ca. 5 % betrug.

Man liest auf der Trommel direkt $\frac{I}{I_0}$ ab. Die Wahrnehmungen wurden berechnet laut der Formel: $\frac{2.303}{d \times c} \log_{10} \frac{I_0}{I} = \mu$

d = Schichtdicke, hier immer 2 cm

c = Konz. in g Mol./Liter

μ = Mol. Extinktionskoeffizient

Die FeCl_3 -Lösung ist = 0.06 Mol. (Jodometrisch kontrolliert)

„ Fructose „ „ = 0.06 Mol.

Die Bestimmungen wurden jedesmal etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach Auflösung des $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ vorgenommen und erforderten nicht mehr Zeit als ca. 20 Minuten, worauf wieder eine neue Eisenlösung bereitet wurde. Dies geschah aus dem Grunde, weil sonst die Hydrolyse zu weit fortschreitet und die Extinktion sich dann durch das Auftreten anders gefärbter Hydroxychloride des Eisens ändern würde.

$\lambda = 480 \mu\mu$

$\lambda = 490 \mu\mu$

$\mu_{\text{FeCl}_3} = 10.0$ im Durchschnitt

= 8.0 im Durchschnitt.

Es sind Messungen bei verschiedener Konzentration der Komponenten

$\lambda = 480 \mu\mu$	1	2	3	4	5	6	7	8	10
$\frac{I}{I_0}$	75.8	65.0	54.5	49.7	43.7	39.7	37.3	34.6	31.2
log	87967	81291	73640	69636	64048	59879	57171	53908	49415
2-log	12033	18709	26360	30364	35952	40121	42829	46092	50585
Gesamt-K	0.138	0.215	0.303	0.349	0.413	0.461	0.492	0.530	0.582
Eisen-K	0.06	0.120	0.180	0.240	0.300	0.360	0.420	0.480	0.600
Ges. K-Eisen K	0.078	0.095	0.123	0.109	0.113	0.101	0.072	0.050	—

$\lambda = 490 \mu\mu$	1	2	3	4	5	6	7	8	10
$\frac{I}{I_0}$	83.5	71.1	60.0	57.3	50.9	47.3	45.8	43.2	38.5
log	92619	85187	77815	75815	70672	67486	66087	63548	58546
2-log	07831	14813	22185	24185	29328	32514	33913	36452	41454
Gesamt-K	0.0897	0.170	0.255	0.278	0.337	0.374	0.390	0.419	0.476
Eisen-K	0.048	0.096	0.144	0.192	0.240	0.288	0.336	0.384	0.480
Ges. K-Eisen-K	0.042	0.074	0.111	0.086	0.097	0.086	0.054	0.035	—

und auch mit anderen Kohlehydraten und Polyalkoholen ausgeführt, welche Beobachtungen jedoch in einer folgenden Mitteilung veröffentlicht werden.

Da wir nur von den 2 Komponenten, welche sich an der Komplexbildung beteiligen, eine gefärbte antreffen (FeCl_3) und in diesen verdünnten Lösungen nur ein kleiner Teil des FeCl_3 umgewandelt sein wird, können wir für die globale Uebersicht jedesmal die Gesamtkonzentration um die Eisenkonzentration verringern.

Aus den beiden Tabellen erhellt deutlich, dasz, wenn $x=3$, also $a-x=7$ ist, die Kurve ein scharfes Maximum aufweist, d.h.

$$\frac{x}{a} = \frac{n}{n+m} = \frac{1}{3} \quad \begin{array}{l} \text{Im einfachsten Fall reagieren also 2 Mol.} \\ \text{Fructose mit 1 Mol. Eisenchlorid.} \end{array}$$

Diese Reaktion kann als eine Art Solvatationsprozess aufgefasst werden, wobei die Farbverstärkung durch die Deformation der homöopolaren OH-Gruppen in der Nähe des glukosidischen C-Atoms verursacht wird (LIFSCHITZ, S. 220, K. FAJANS'sche Theorie).

Zwecks Ermittlung des Höchstbindungsvermögens des Fe^{III} in alkalischem ($p_{\text{H}} > 7$) Milieu, wurden folgende Versuche vorgenommen:

Eisenlösung 0.06 Mol. Gesamtvolumen 10 ccm.

Fructoselös. 0.06 Mol. $x = \text{ccm. FeCl}_3$ $10-x = \text{ccm. Fructose.}$

Des weitern wurden zu jedem Gemische 5 ccm. 4 N NH_4OH hinzugefügt, eine Menge, in Uebermasz, um $x=10$ zu präzipitieren. x wurde ebenso wie bei den Extinktionsmessungen variiert von $1 \rightarrow 10$.

Es zeigte sich nun, dasz bei einem Mischverhältnis $x=5$ ccm. FeCl_3 und $10-x=5$ ccm. Fructose eine geringe Trübung auftrat, während alle folgenden Lösungen in stärkerem Masze ein Präzipitat von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aufwiesen. Hieraus erhellt, dasz unter diesen Umständen maximal 1 Molekül Zucker 1 Fe^{III} in Lösung halten kann. Diese Komplexe in alkalischem Milieu werden noch des weitern untersucht werden.

Die Fe^{II} Fructosekomplexe.

Diese Komplexe sind nicht so stark gefärbt; nur in ziemlich konzentrierten Lösungen kann man deutlich eine hellgrüne Farbe wahrnehmen. Es lag in diesem Falle nahe, da Extinktionsmessungen in verdünnten Lösungen wegen der geringen Farbe Schwierigkeiten ergeben würden, den Einfluss

auf die Mutarotation zu verfolgen; ist doch bei diesem Prozesz die OH-Gruppe am glukosidischen C-Atom räumlichen Veränderungen unterworfen und wahrscheinlich spielen bei dieser Umlagerung die Zuckerionen auch eine bedeutende Rolle (KUHN, JACOB, Z. Ph. Ch. 113, S. 389, 1925). Falls also auch das Fe^{II} -Ion grosse Veränderungen im monomolekularen Verlauf dieser Reaktion wahrzunehmen wären, würde uns dies ein starker Hinweis auf eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Fe^{II} -Ion und dem Zuckermolekül sein. Die von H. TREY (Z. Ph. Ch. 18, 193, 1985; 22. 424, 1897), A. LEVY (Z.Ph.Ch. 17, 301, 1895), OSAKA (Z.Ph.Ch. 35, 661, 1900), KUHN, JACOB (Z. Ph. Ch. 113, 1925) angestellten Untersuchungen über den Einflusz von H-ionen und neutraler Salze auf die Isomerisationsgeschwindigkeit von Glukose, Fruktose, Laktose usw. haben nachgewiesen, dass zwar eine Erhöhung oder Abnahme der Reaktionskonstante festzustellen ist, der monomolekulare Charakter aber erhalten bleibt. Auch aus den Untersuchungen über den Einflusz von Borsäure auf die Mutarotationsveränderung von Kohlehydraten (H. COUVERT, Diss. Delft, 1921, und

$p_{\text{H}} = 2.95$			$p_{\text{H}} = 3.02$		
3.602 g Fruktose 3 ccm H_2SO_4 0.09706 N			3.602 g Fruktose 2.7802 g FeSO_7 7 aq 3 ccm H_2SO_4 0.09706 N		
$a_0 = 170.70$ $a_\infty = 172.65$ $a_0 - a_\infty = 1.63^\circ$			$a_0 = 171.52$ $a_\infty = 172.65$ $a_0 - a_\infty = 1.13^\circ$		
Zeit seit d.l. Wahrnehmung in Sekunden	Abgelesener Stand auf d. Kreiseinteilung	$(K+K_1) \times 10^4$	Zeit in Sekunden	Abgelese- ner Stand	$(K+K_1) \times 10^4$
70	171.00	10.3	85	171.96	25.2
120	171.22	11.2	172	172.18	22.0
255	171.59	10.4	274	172.30	18.6
341	171.75	9.85	373	172.35	15.5
455	172.—	10.5	572	172.52	16.4
625	172.25	11.0	Zweiter Versuch unter denselben Verhältnissen: $a_0 - a_\infty = 0.96^\circ$		
765	172.40				
Durchschnittl. $K + K_1 = 0.00105$			180	172.28	23.0
Duplobestimmung = 0.00099			257	172.40	22.7
			780	172.56	13.2
			870	172.58	13.1
			Abnahme der $K + K_1$		

$p_H = 2.96$ $p_H = 3.14$

3.602 g Fruktose 5.5604 g FeSO_4 7 aq 3 ccm 0.09706 N H_2SO_4			3.602 g Fruktose 2.2306 g MnSO_4 4 aq 3 ccm H_2SO_4 0.09706 N		
$a_0 = 171.65 \quad a_\infty = 172.65$			$a_0 = 171.07 \quad a_\infty = 172.63$		
Zeit in Sekunden	Stand auf Kreiseinteilung	$(K + K_1) \times 10^4$	Zeit in Sekunden	Stand auf Kreiseinteilung	$(K + K_1) \times 10^4$
204	172.30	22.3	94	171.42	11.7
281	172.36	19.1	199	171.65	10.1
392	172.40	15.4	332	172.02	12.3
586	172.45	12.0	439	172.15	11.6
938	172.56	11.1	621	172.31	11.1
Auch hier wieder eine starke Abnahme der $K + K_1$			920	172.50	11.7
			$K + K_1$ durchschnittlich 0.00114		

 $p_H = 3.39$ $p_H = 3.24$

3.602 g Fruktose 1.4207 g Na_2SO_4 3 ccm 0.09706 N H_2SO_4			3.602 g Fruktose 2 ccm 0.09706 N H_2SO_4		
$a_0 = 170.89 \quad a_\infty = 172.65$ $a_0 - a_\infty = 1.76$			$a_0 = 170.90 \quad a_\infty = 172.61$ $a_0 - a_\infty = 1.71^\circ$		
Zeit in Sekunden	Stand	$(K + K_1) \times 10^4$	Zeit in Sekunden	Stand	$(K + K_1) \times 10^4$
154	171.40	9.65	136	171.34	9.5
270	171.75	10.8	267	171.58	8.3
384	171.90	9.65	394	171.88	9.4
645	172.35	11.9	652	172.25	10.3
			845	172.31	8.9
			1173	172.47	9.3
$(K + K_1) = 10.5 \times 10^{-4}$ durchschnittlich			$(K + K_1) = 9.3 \times 10^{-4}$ durchschnittlich		

R. VERSCHUUR, Diss. Delft, 1927) geht hervor, dass sogar Borsäure, die u.a. mit Fruktose in wässriger Lösung komplexe Borsäureverbindungen von stark saurem Charakter ergibt, keinen Einfluss auf den monomolekularen Verlauf der Isomerisation hat. Wenn dieser Einfluss doch merkbar gewesen wäre, würde er seine Ursache in der Erhöhung der H-Ionen-Konzentration finden können, indem bei der Mutarotation die für Komplexbildung mit Borsäure günstiger gebaute α -Fruktose entsteht. In Wirklichkeit ist diese Zunahme der H-Ionenkonzentration zu klein, um ein merkbares Steigen der K zu bewirken (R. VERSCHUUR, Diss. Delft '27, S. 61—78).

Bezüglich der Art des Einflusses von Fe^{II} auf die Umlagerungsgeschwindigkeit können wir uns noch keine klare Vorstellung bilden, da der Mutarotationsprozess selber sehr kompliziert ist und ausser den α - und β -Formen wahrscheinlich auch noch sehr aktive γ -Formen vorhanden sind (KUHN, JACOB, loc. cit. S. 429). Jedenfalls haben wir feststellen können, dass die Veränderungen in der Reaktions-Konstante derart sind, dass sich hier Prozesse am glukosidischen C-Atom und in dessen unmittelbarer Nähe abspielen, da chemische Veränderungen im Rest des Zuckermoleküls bei dem Drehungsvermögen eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Messungen wurden bei 20.0° ausgeführt, mit einer Höchstschwankung der Temperatur von 0.15° . Das Polarimeter war von SCHMIDT und HAENSCH und bis in 0.03° genau. Die benutzten Chemikalien waren alle pro Analyse und die Fruktose von MERCK (puriss. cristall.) mit einem Aschgehalt von 0.08 % und 0.14 % H_2O . Die Polarimeterröhre war doppelwandig und 2 dm. lang. Das Thermostatwasser wurde mittels eines Heizluftmotors durch die doppelwandige Röhre gebracht. Alle Versuche wurden mit Na-Licht ausgeführt. Der richtige Zeitpunkt jeder Ablesung wurde dadurch erreicht, dass erst eingestellt und im Moment gleicher Helligkeit der Stand der Stoppuhr fixiert ward. Die O-Einstellung des Apparates wurde immer kontrolliert und blieb bei unseren Versuchen konstant. Der hierbei gemachte Fehler kann höchstens 0.5—1 Sekunde betragen. Auch wurde stets die seit der Auflösung bis zur 1. Wahrnehmung verlaufene Zeit festgestellt; diese betrug immer ca. 4 Minuten.

Die p_{H} -Bestimmungen wurden mit der H_2 -Spiralelektrode mit Kalomel als andere Halbelektrode ausgeführt. Das H_2 -Gas strömte während der Bestimmung weiter und in den meisten Fällen war die Einstellung nach etwa 30 Minuten vollkommen konstant.

Bei der Berechnung der Reaktionskonstanten wurde bequemlichkeits halber der Faktor 2.303 zur Umwandlung der Napierschen in gewöhnliche Logarithmen fortgelassen.

Es sind auch noch Experimente mit anderen Metallsalzen, u.a. ZnSO_4 ausgeführt. Letztgenanntes Salz zeigt denselben Einfluss wie FeSO_4 , während keines der anderen eine Abnahme der K bewirkte. Zweifelsohne werden Co und Ni auch diesen Effekt aufweisen; leider ist es jedoch wegen der stark gefärbten Lösungen nicht möglich, genaue Beobachtungen anzustellen.

Physics. — *Thermodynamics of Caoutchouc. I. Caoutchouc as a system of two phases.* By Prof. L. S. ORNSTEIN, Miss J. G. EYMERS and J. WOUDE.

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

In an earlier communication ¹⁾ Dr. V. GEEL and Miss J. G. EYMERS published measurements, giving the elongation of raw caoutchouc as a function of the stress/cm². We have repeated the same measurements (fig. 1) and have determined the changes of latitude and thickness simultaneously as a function of the stress. The sheets of caoutchouc used in these and in the earlier measurements were prepared by evaporating latex, which

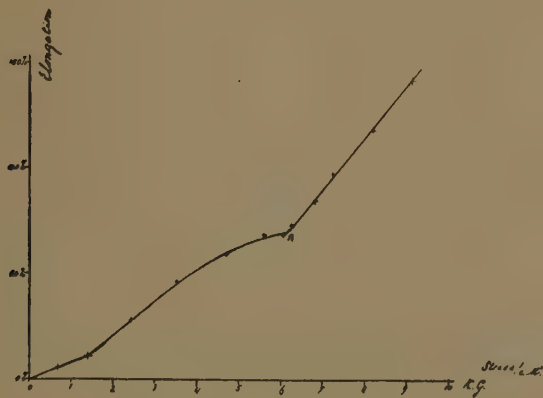


Fig. 1.

had been poured on gelatine. This caoutchouc has therefore not undergone machinal treatment.

Further, in order to eliminate the hysteresis as much as possible, a new piece was used for each measurement. The percentage of reduction in the breadth and the thickness progresses in a similar way to that of the reduction in length as a function of the stress. (Here the breadth, as also the length, was measured by a cathetometer; the thickness with a micrometer screwgauge.)

¹⁾ Zs. für physikalische Chemie. Abt. B. Bd. 3, p. 240, 1929.

Now $E = \frac{ds}{d\left(\frac{\Delta l}{l}\right)}$ where l is the length, Δl the increase in length, thus

$\frac{\Delta l}{l}$ is the lengthening in percent; S is the stress and E is the modulus of elasticity. If therefore, we differentiate the extension-curve, we obtain the modulus of elasticity as a function of the stress (fig. 2).

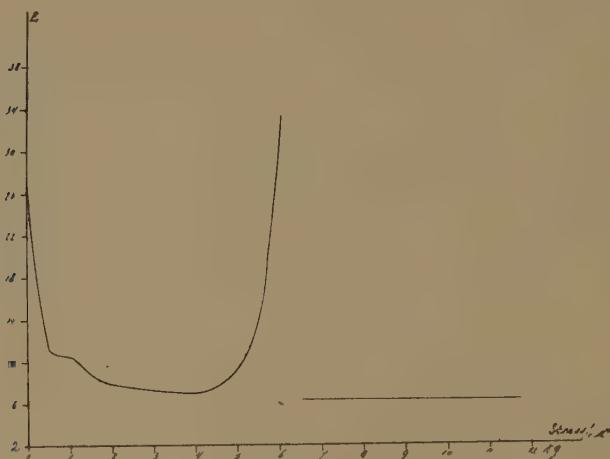


Fig. 2.

Moreover, according to definition $m \frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta l}{l}$ where $\frac{\Delta l}{l}$ is the extension in percent, $\frac{\Delta b}{b}$ the reduction in breadth in percent and m is the contraction-ratio.

Thus $m = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{b}{\Delta b}$; the curve giving $\frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{b}{\Delta b}$ as a function of the stress differentiated, gives the modulus of contraction μ (fig. 3).

Formerly we already showed that the behaviour of the extension past the point A (fig. 1) could possibly suggest a new phase. As was then expressed, the results of Dr. J. R. KATZ in his Röntgenphotographs of strained caoutchouc give strong evidence in this direction. The constancy of E and μ after the stretch of 70 % give a further suggestion in this direction.

In the above mentioned former publication the connection between double refraction and stress is also measured, in which a dependence on the temperature was expected. This is now measured and the results are plotted in fig. 4. A dependence on temperature does not appear in the first portion, but does so in the second one, while the transitionpoint A is displaced by change of temperature. This again suggests that caoutchouc has a different

structure after this point than before. Also the influence of the temperature on the extension is measured as a function of the stress ¹⁾. The results are

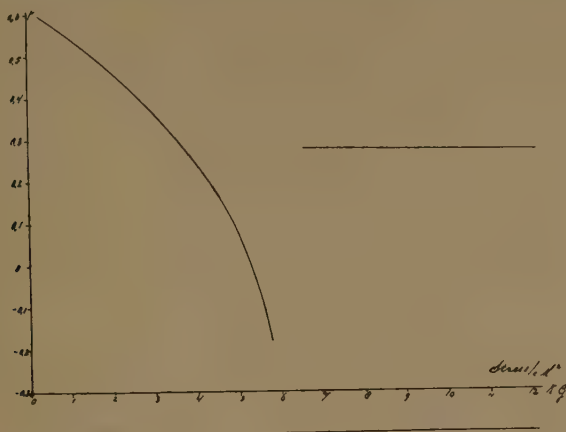


Fig. 3.

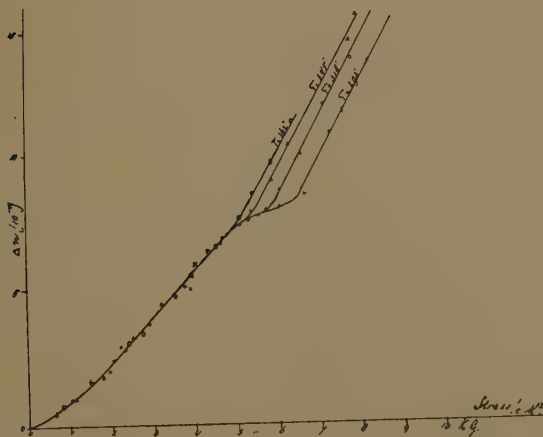


Fig. 4.

given in fig. 5 and here one sees the dependence of the extension-curve on the temperature. The transition point *A* is displaced by change of temperature in such a way that both the stress and the extension of that point are

¹⁾ As formerly a dependence of double refraction and extension on the thickness was already acknowledged (thanks to the surface layer), all measurements were done with caoutchouc of the same thickness.

displaced. The stresses of the transition-point at various temperatures in fig. 4 and 5 agree satisfactory. As one works with the force and not with the stress/cm² in thermodynamics we also plotted stress versus force.

Now the Clapeyron equation for phase-changes in the form in which it is to be applied to our case gives $\frac{dK}{dT} = -\frac{r}{(l_2-l_1)T}$ where K is the force which is

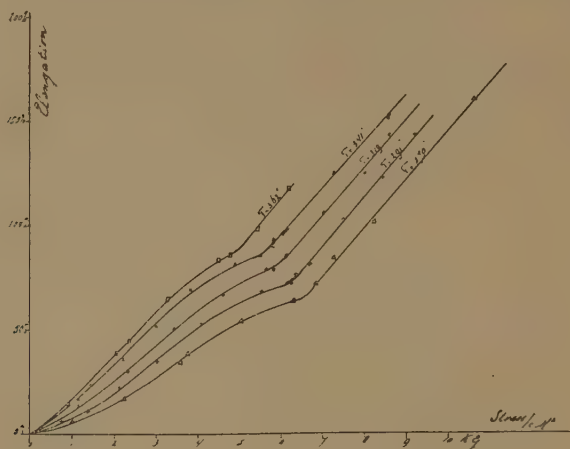


Fig. 5.

acting on the cross-section of the caoutchouc, r = latent heat and l_2-l_1 the increase in length for the unit of length. From the measurements it is apparent that for the transitionpoint K is proportional to $\lg T$ (fig. 6), thus $\frac{dk}{dT}$ proportional $\frac{1}{T}$, which suggests a phase change (Thus is not a very important argument because owing to the small temperature range T is

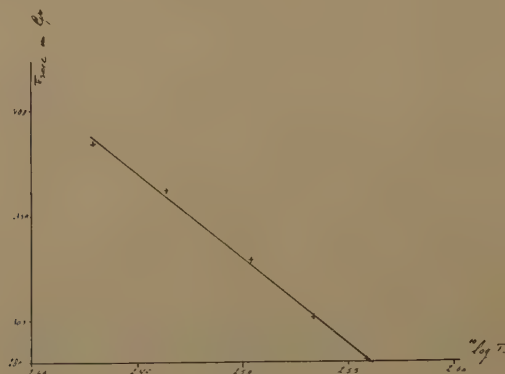


Fig. 6.

also approximately proportional to T). However, in the case of a phase change, it must be possible to show the change in length $l_2 - l_1$ for constant stress.

For this purpose a large number of measurements with a greater degree of accuracy were taken in the neighbourhood of the transition-point. For results examine fig. 7. Here one can see that at that point the length under-

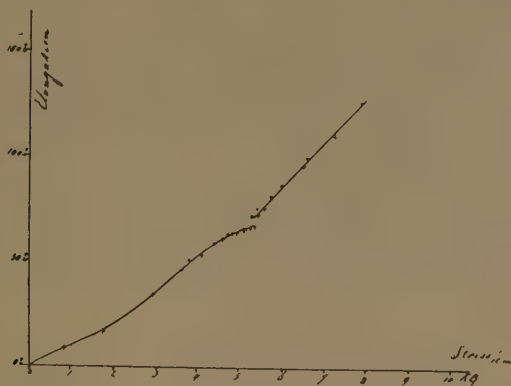


Fig. 7.

goes a sudden change. Here, just as in the former measurements, a new piece of caoutchouc was used for each observation. The fact that these pieces are never identical in composition, causes a rather considerable depression in the points. In order to avoid this difficulty, one should perform the whole series of measurements with one piece only. The difficulty of this however is, that, as a result of hysteresis, the position of the transitionpoint becomes vague. Consequently the caoutchouc must experience the whole range of extension from 0 to ca. 100 % in a comparatively short period, while the force and strain acting on the cross section simultaneously must be measured. An apparatus devised for the purpose, rendered it possible. The apparatus (fig. 8) is constructed as follows: a piece of caoutchouc ($3 \times 1 \times 0.05$ cm) is clamped at one end in a fixed clamp (a). The piece of caoutchouc is provided with two pointers (b), rectangularly bent steel wires, pricked through the caoutchouc. At the other ends the caoutchouc is clamped in a small clamp (c), to which are fixed two spiral springs. The other ends of the springs are fastened to the clamp (e) to which the drawing-rod is connected. Pointers (d) are fixed to the clamps c and e respectively. Portions of the pointers are illuminated by an automatic arc and a condensor lens. Another lens projects these needle parts on a rapidly rotating recording drum. With the aid of the drawing-rod the caoutchouc is strained to ca. 100 % in ca. $\frac{1}{2}$ sec., while the distances of the indices apart are simultaneously recorded on the drum. Fig. 9 represents a registration. The distance of the indices of the caoutchouc represents the length and the

distance of the indices of the springs the force. This method has the further advantage that the true transition area is determined which was not possible by the former method. Fig. 10 represents the measurements of a registo-gram where the extension is plotted as a function of the force in arbitrary units. This proves that there really is a phase change in the straining of caoutchouc.

The initial portion of the curve before the transition area has a rather different form than the formerly obtained curve, which is to be attributed that we work under conditions less free from hysteresis. After the transition area, the progress again becomes linear even as in the former curves. The transition area occurs at a strain of approx. 70 %, which was also the case in former measurements. In connection with his finding of crystal inter-

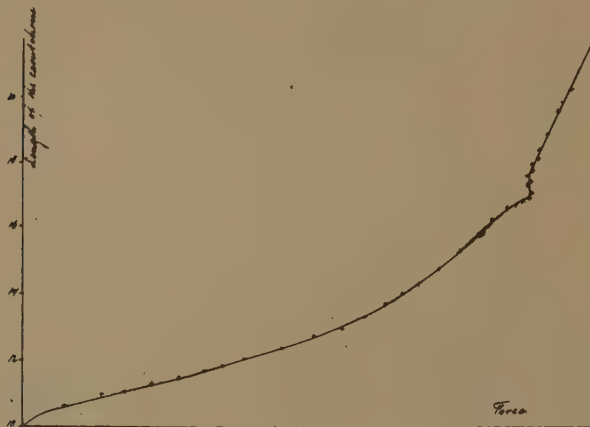


Fig. 10.

ferences in caoutchouc which was strained more than 70 %, Dr. KATZ has already expressed the opinion that in caoutchouc the possibility of two phases exists, which, however gradually pass into one another¹⁾. Now we find that the phases do not pass gradually one into another, but suddenly.

The average value of $l_2 - l_1$, was found to be 5 %. By means of this the heat of transition can be calculated because

$$\frac{dK}{dT} = - \frac{r}{(l_2 - l_1)T} \quad K = - \frac{r}{(l_2 - l_1)} \cdot \lg T + C.$$

¹⁾ We believe the explanation of the fact, that Dr. KATZ finds not only cristal interferences, but also an amorphous ring when straining not very such above 70%, to be as follows: his Röntgenphotographs were taken with caoutchouc, that had been subjected to machinal treatment; we have observed in former measurements that in this case the transition point becomes less distinct. Moreover, these exposures last several hours, during which the temperature does not remain constant and perhaps neither the strain. For this reason one can have the two phases at random, which explains the amorphous ring.

L. S. ORNSTEIN, Miss J. G. EYMERS AND J. WOUDE: THERMO-
DYNAMICS OF CAOUTCHOUC. I. CAOUTCHOUC AS A SYSTEM OF
TWO PHASES.

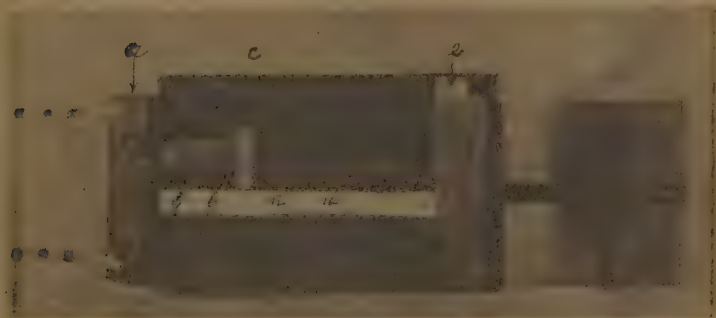


Fig. 8.



distance of the indices of the springs the force. This method has the further advantage that the true transition area is determined which was not possible by the former method. Fig. 10 represents the measurements of a registogram where the extension is plotted as a function of the force in arbitrary units. This proves that there really is a phase change in the straining of caoutchouc.

The initial portion of the curve before the transition area has a rather different form than the formerly obtained curve, which is to be attributed that we work under conditions less free from hysteresis. After the transition area, the progress again becomes linear even as in the former curves. The transition area occurs at a strain of approx. 70 %, which was also the case in former measurements. In connection with his finding of crystal inter-



Fig. 10.

ferences in caoutchouc which was strained more than 70 %. Dr. KATZ has already expressed the opinion that in caoutchouc the possibility of two phases exists, which, however gradually pass into one another ¹⁾. Now we find that the phases do not pass gradually one into another, but suddenly.

The average value of $l_2 - l_1$, was found to be 5 %. By means of this the heat of transition can be calculated because

$$\frac{dK}{dT} = -\frac{r}{(l_2 - l_1)T} \quad K = -\frac{r}{(l_2 - l_1)} \lg T + C.$$

¹⁾ We believe the explanation of the fact, that Dr. KATZ finds not only cristal interferences, but also an amorphous ring when straining not very such above 70%, to be as follows: his Röntgenphotographs were taken with caoutchouc, that had been subjected to machinal treatment; we have observed in former measurements that in this case the transition point becomes less distinct. Moreover, these exposures last several hours, during which the temperature does not remain constant and perhaps neither the strain. For this reason one can have the two phases at random, which explains the amorphous ring.

L. S. ORNSTEIN, Miss J. G. EYMERS AND J. WOUDE: THERMODYNAMICS OF CAOUTCHOUC. I. CAOUTCHOUC AS A SYSTEM OF TWO PHASES.

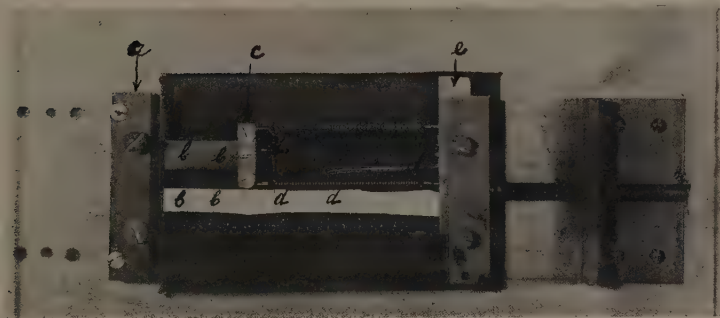


Fig. 8.

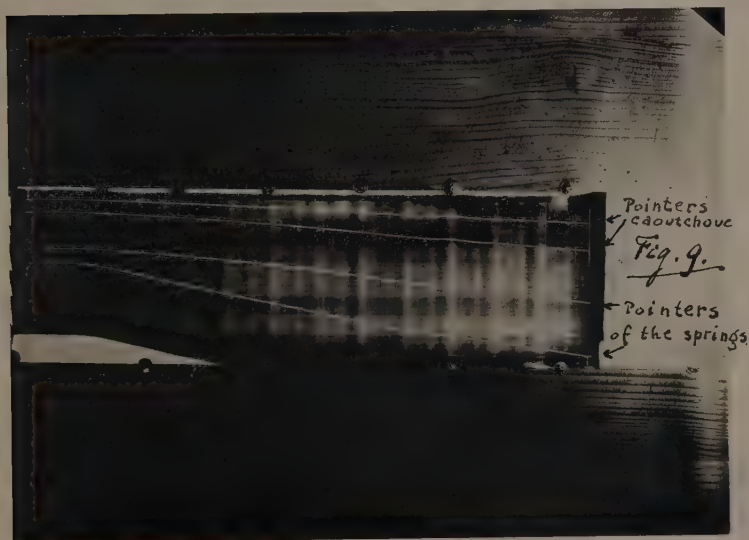


Fig. 9.

It follows from fig. 6 $\frac{r}{l_2 - l_1} = 34 \times 10^4$. The heat per unit of volume is $17 \times 10^4 \text{ erg} = 4 \times 10^{-3} \text{ cal}$.

We have devised a scheme by means of which we hope to measure the heat of transition.

Beside this, one can read from fig. 5 that the linear coefficient of expansion of raw caoutchouc is positiv. This fact is once more verified by the linear coefficient of an unstretched piece of caoutchouc. According to the second principal law, this is directly contrary to the wellknown fact that caoutchouc becomes warmer on straining ¹⁾.

The positiv coefficient of extension must therefore cause a cooling-effect on straining. The only explanation of a heating-effect therefore lies in the hysteresis. To check this, we then obtained a hysteresis curve of caoutchouc by successively loading one piece more and more, until the extension was ca. 70 % and than gradually removing the load. Fig. 11 gives the results.

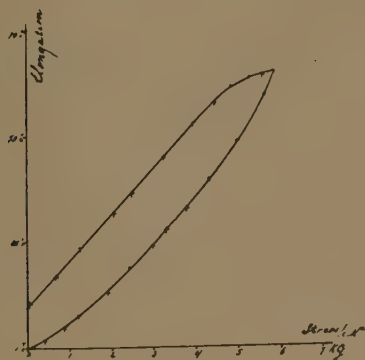


Fig. 11.

A similar curve can also be determined very conveniently by the apparatus shown in fig. 8. Apparently the hysteresis is very appreciable. The overwhelming heat of hysteresis must therefore completely outweigh the expected cooling-effect.

In the literature, one usually finds a negative coefficient of expansion for rubber, but in these cases commercial i.e. vulcanised rubber is used. In order to check this, we also measured the coefficient for a piece of commercial rubber and found it usely negative.

The hysteresiscurve obtained for this rubber shows that the hysteresis is practically zero (fig. 12). Here, therefore, the thermodynamics is to be tested, which will be communicated in a following article. Besides, the extensioncurve of vulcanised rubber was taken at room temperature by the

¹⁾ This generation of heat has been measured and the results will shortly be published.

registrogram-method. From this it appears that this case is not a system of two phases occurs before the breaking strain. For there is no sudden change in length.

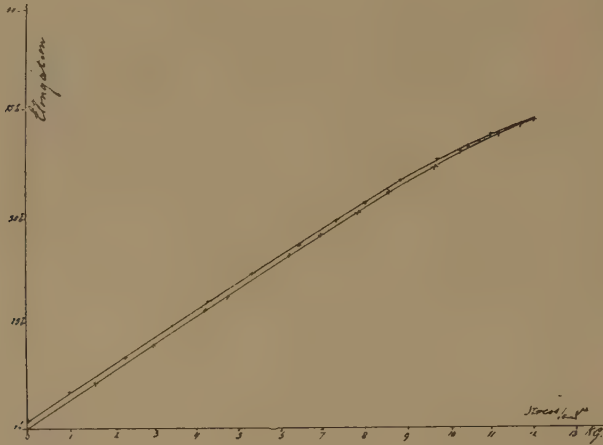


Fig. 12.

A systematic investigation of the influence of filling in this direction would perhaps lead to interesting results.

May we take this opportunity of thanking Dr. v. ROSSEM heartely for his readiness of supply us with raw caoutchouc.

Physics. — *Intensity measurements in the nitrogen band spectrum.* By W. R. VAN WIJK. (Communicated by Prof. L. S. ORNSTEIN.) (Communication from the Physical Institute of the University of Utrecht.)

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

Since the time when band spectrum lines were attributed to jumps from one molecular rotational state to another, one sought the explanation for the particular intensity-distribution among these lines, in the Maxwellian frequency law for the different rotational-states.

No accurate measurements however have been done to verify this supposition, partly because of the absence of theoretical intensity formulae, giving the relative intensities of band lines for the case of a distribution of the rotational states according to their statistical weights.

For many types of diatomic molecular spectra intensity formulae are known at present.

To determine the frequency law for the molecular rotational states, we have made intensity-measurements in the negative bands of nitrogen.

This has a relatively simple structure; each band consisting of a P and R branch only, the fine-structure of which we have not to take into account.

For this case the London-Hönl intensity formulae give us the relative intensity of the n^{th} P or R line proportional to n .

The n^{th} P line being caused by a transition from the $(n-1)^{\text{th}}$ to the n^{th} rotational state, the n^{th} R line by a transition from the n^{th} to the $(n-1)^{\text{th}}$, we can find the value of the frequency function for the n^{th} initial state by dividing the measured intensity of the $(n+1)^{\text{th}}$ P line by $n+1$, or of the n^{th} R line by n .

Thus if, as in the Maxwellian distribution, this frequency function is an exponential function of the rotational-energy, the logarithm of the measured intensity divided by the corresponding number should be a linear function of the rotational energy.

Now from figure 1 it is to be seen, that in fact, if we plot the intensities of bandlines of the 3914 Å band after division by $n+1$ for the P , by n for the R lines in a logarithmic scale against $n(n+1)$, (which is proportional to the rotational energy of the n^{th} state), all points lie on a straight line.

From the slope of this line the temperature corresponding to the

distribution is calculated, giving a value not unlike the real estimated gas temperature of about 600° C.

Also the other measured bands 3883, 4278, 4237, give the same temperature.

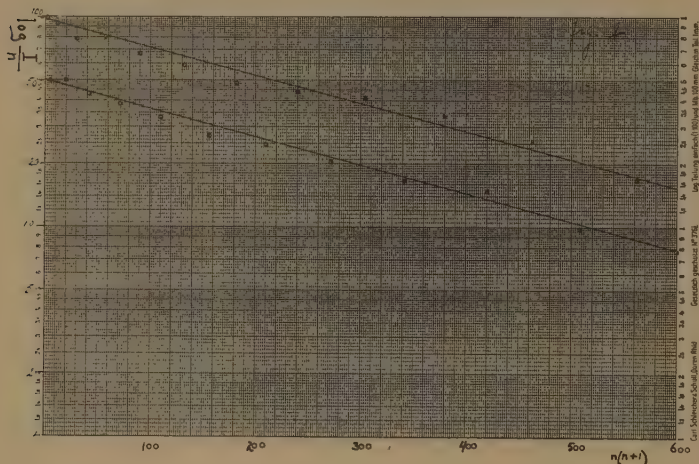


Fig. 1.

Figure 1 also shows that the odd rotational levels of the initial states are twice as frequent as the even ones, so giving rise to the well known fact of alternating intensities of band lines.

In the last three years a very interesting explication of this phenomenon has been given.

If, according to the PAULI principle, only such states of a molecule can exist for which corresponding characteristic functions are anti-symmetrical in all protons and electrons, in the case of a molecule with equal nuclei of odd atomic number, the characteristic functions of the permitted states must change sign when interchanging the nuclei.

Now theory shows that, treating the nuclei as point charges, the part of the function due to the molecular rotation is symmetrical in the nuclei for even, antisymmetrical for odd rotational quantum numbers. Therefore for a given electronic and vibration state of the molecule, alternate rotational states are forbidden and should be missing. But if the nucleus possesses a spin an originally forbidden state can be transformed into a permitted one by a suitable orientation of the spin vectors.

Thus all rotational states can exist, but with a different statistical weight, due to the nuclear spin.

Intensity measurements giving us the ratio of these weights, can inform us as to the amount of nuclear spin.

The ratio 2, 0 in the negative nitrogen bands corresponds to a spin of $1 \frac{h}{2\pi}$

An investigation of the dependance of the intensity ratio on external circumstances has been carried out.

By varying the gas pressure in four steps from 30 to 0.003 mm. we could not find an alteration of this value greater than the error of measurements.

Also in all cases, the Maxwellian frequency law was found to be valid.

In table 1, the values for the ratio and the temperatures corresponding to the MAXWELL distribution are given. The probable error in the results is of about 5 %.

TABLE 1.

Pressure mm Hg	Absolute Temperature	Ratio
0.003	380°	1.9
0.05	680°	1.95
18	870°	2.0
30	870°	2.0

It is of great interest to investigate whether the same value of nuclear spin is to be found in another nitrogen band spectrum. Therefore measurements in the second positive nitrogen bands have been done.

This band spectrum has another and much more complicated nature than the negative bands.

Whereas the negative bands are emitted by the positive molecular ion, these bands are from the neutral nitrogen molecule. The influence of nuclear spin shows itself in this case in the intensity ratio of the components of a narrow doublet in which two of the six series, forming one band, are split up by resonance.

The narrowness of the doublet width (0.026 \AA) made it necessary to take the photographs in the 4th order of the big grating of the Utrecht institute which gave strong ghosts (1st 14 %) and a continuous background. The intensity of this background has been measured, as function of the distance on the plate and the corresponding mean value was subtracted from the line intensities. The principle of the procedure is right because a preliminary investigation had shown that the background was due to light of the same wavelength as the lines.

Also for the ghosts corrections were carried out.

In table 2 and 3 the results of our two plates of the 3371 \AA band are given.

The numbering of the lines is that given by ZEIT who analysed this band ¹⁾.

¹⁾ P. ZEIT, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photograph. 21, 1. 1921.

The Roman numerals in the column give the order of the ghost for which the correction has been made.

TABLE 2. (PLATE I).

Line	Intensity not corrected	Cont. Backgr.	Ghosts	Intensity	Ratio
c ₂₅	41.6	6.5	<i>Ic'</i> ₂₈ <i>IIc''</i> ₂₆	34.6	1.94
	24.3			17.8	
c ₂₆					
c ₂₇	34.4	6.0	<i>IVc'</i> ₂₉	25.8	2.09
	18.4			12.4	
c ₂₈	33.5	5.9	<i>Ic''</i> ₂₇ <i>Ic'</i> ₂₇ <i>IIc'</i> ₂₈ <i>IIc''</i> ₂₈	25.0	2.03
	18.3			12.3	
c ₂₉	25.5	5.7	<i>IIIb</i> ₃₁	19.8	2.64
	14.0			7.5	
c ₃₀	26.5	5.4	<i>IVc'</i> ₂₅ <i>c''</i> ₂₅	21.1	2.11
	16.2			10.0	
c ₃₁	24.0	5.2	<i>IIIa</i> ₃₃	18.8	1.95
	14.8			9.6	
c ₃₂	22.7	5.0	<i>VIa</i> ₂₉	15.9	2.25
	12.0			7.0	
c ₃₃	20.8	4.5	<i>Ib</i> ₃₄	14.3	1.94
	12.0			7.5	
c ₃₄	19.3	4.0		15.3	2.10
	11.3			7.3	

Mean Value 2.11

Although these measurements, on account of the corrections and the narrow distance of the lines, are not so accurate as those on the negative band system, it is evident that the measurements, averaging round 2 for the ratio of the doublet components, confirm this value found in the negative system and exclude the values 1.66 and 3.0 which are the nearest theoretical values; corresponding to a nuclear spin of $1\frac{1}{2}$ and $\frac{1}{2}$ resp.

All intensity measurements have been done in the usual method employed in the Utrecht institute; the photographs of the negative bands were taken in the three first orders of the big grating of this institute.

TABLE 3. (PLATE II).

Line	Intensity not corrected	Cont. Backgr.	Ghosts	Intensity	Ratio
c ₂₈	8.4	2.8		5.6	1.75
	13.8		— 1.2	9.8	
c ₂₉	7.6	2.7	— 0.3	4.6	2.10
	12.4			9.7	
c ₃₀	7.1	2.6	— 0.5	4.0	2.30
	11.8			9.2	
c ₃₁	6.3	2.4		3.9	2.15
	10.8			8.4	
c ₃₂	6.7	2.35		4.35	1.45
	9.7		— 1.0	6.35	
c ₃₃	5.4	2.2		3.2	2.04
	9.7		— 1.0	6.5	
c ₃₄	5.6	2.0		3.6	1.75
	8.3			6.3	

Mean Value 1.93

It remains for me to express my deepest gratitude to professor ORNSTEIN for his constant assistance and inspiration throughout this research.

Botany. — *Untersuchungen über die Umfallkrankheit der Tulpen.* Von
MARIANNE PINKHOF. (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE).

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

§ 1. *Einleitung.*

Die Treiber der Tulpenzwiebeln erleiden viel Schaden von einer Krankheit, die „das Umfallen der Tulpen“ genannt wird.

Die äusserlichen Krankheitserscheinungen sind in Kürze folgende: der Tulpenstiel wird an einer Stelle, meistens im oberen Internodium glasig, infiltriert mit Flüssigkeit, öfters treten sogar Tropfen aus. Diese Stelle fängt nachher an zu schrumpfen, die Tulpe kann sich nicht mehr aufrecht halten und fällt um.

In Anschluss an die Untersuchungen von Herrn Prof. Dr. E. VAN SLOGTEREN hierüber wurde in seinem „Laboratorium voor Bloembollen-onderzoek“ in Lisse in den Saisons 1927—1928 und 1928—1929 die Krankheit von mir studiert, unter freundlicher Mitberatung von Herrn Prof. Dr. TH. WEEVERS.

Ich werde an dieser Stelle nur die wichtigsten Befunde über die Erklärung der Krankheitserscheinungen vorläufig mitteilen. Die Ergebnisse über das Ausspüren der Ursache und die weiteren Befunde über die Erklärung der Krankheitserscheinungen, werden bald in einer ausführlicheren Arbeit ¹⁾ veröffentlicht werden.

§ 2. *Literatur.*

Ueber die Ursache der Krankheit herrschte die Meinung, sowohl bei vielen Züchtern, als auch bei HAMMARLUND (2), der 1915 die Krankheit ziemlich ausführlich beschrieben hat, dass sie in der hohen Feuchtigkeit des Gewächshauses gefunden werden müsste. SORAUER (6) dagegen, setzte voraus, dass das scharfe Treiben die Krankheit verursache und VAN SLOGTEREN zeigte, dass die Feuchtigkeit, jedenfalls nicht die Ursache sein kann, indem hohe Temperatur im Treibhause deutlich schädlich wirkt.

Die Erscheinung der Infiltrierung der Interzellularräume wurde von den Züchtern meistens aufgefasst, als würde die Pflanze wegen der hohen Feuchtigkeit im Gewächshause nicht genügend verdunsten können, so dass das Wasser in Tropfen auf dem Stiele sitzen bleibe. HAMMARLUND (2) betrachtete die Flüssigkeit als der Inhalt gerissener Gewebe.

MALIHANTS (4) und ich bemerkten aber unabhängig von einander, dass die austretenden Tropfen abweichend sind von gewöhnlichem Zellsafte: sie sind bisweilen honig dick und enthalten Zucker (nach MALIHANTS nur Rohrzucker).

Diese süssen Tropfen ziehen schnell Bakterien und Schimmel an, sodass

¹⁾ Im „Recueil des Travaux botaniques neerlandais“.

bei ungenauer Betrachtung die Krankheit leicht als eine Infektionskrankheit aufgefasst werden kann. Dieses ist dann auch wahrscheinlich der Grund, dass STEVENS und PLUNKETT (7), die die kranken Tulpen deutlich in einem weit vorgerückten Stadium der Umfallkrankheit untersuchten, einen Fungus als den Erreger der Krankheit betrachteten. Die knickenden Tulpen sind aber im Krankheitsbeginn frei von Parasiten, wie VAN SLOGTEREN, BEYER, und ich konstatierten. Die Krankheit ist vielmehr eine physiologische Krankheit zu nennen, wie sie auch schon von SORAUER (6), HAMMARLUND (2) und VAN SLOGTEREN aufgefasst wurde.

§ 3. *Eingehendere Untersuchung der äusserlich sichtbaren Erscheinungen.*

Diese Untersuchung lehrt uns, dass die primäre Infiltrierung ganz örtlich ist, sie schliesst sich im Krankheitsbeginn niemals der Zwiebel an, und tritt meistens im oberen Internodium auf. In einigen Tagen und bisweilen in einigen Stunden breitet sich öfters diese Infiltrierung von der Erkrankungsstelle aus, am weitesten nach oben, auch aber nach unten, und bisweilen nach den Blättern, die bei der Erkrankungsstelle anschliessen.

Die Ausbreitung der Infiltrierung kann mit solcher Kraft geschehen, dass die Flüssigkeit durch Risse in der Epidermis nach aussen gepresst wird. Die ausgepressten Tropfen rollen bisweilen nach unten, sie betragen sich wie Wasser, oder wie eine wässrige Lösung, aber manchmal bleiben sie auch am Stiele kleben und sind dick, schwerflüssig. Sowohl die schwerflüssigen wie die dünnflüssigen Tropfen schmecken sehr süss.

Analyse der austretenden Tropfen.

Ich habe die Tropfen öfters analysiert nach der mikrochemischen Methode von HAGEDORN und JENSEN (1) und auch einige Male nach den makrochemischen Verfahren von SCHOORL (5). Sie enthielten immer sowohl Saccharose als Monosen. Das Verhältnis zwischen den Mengen dieser beiden Zuckerarten schwankt um den Wert: eins; sie waren nämlich:

Saccharose : Monosen = 91 %, 138 %, 76 %, 119 %.

Die schwerflüssigen Tropfen enthielten überdies noch Gummi, das im Wasser nicht ganz löslich war, auch im kochenden Wasser nicht und dabei gallertig aufschwoll. Die Zuckerlösung, woraus die Tropfen bestehen, kann sehr konzentriert sein: einmal fand ich in 120 mgr. Tropfen 59 mgr. als Zucker zurück! So konzentriert sind sie aber nicht immer, sie schmecken dann auch bald süsser, bald weniger süss.

Die Tropfen haben also eine sehr bestimmte Zusammensetzung in bezug auf Monosen und Saccharose, aus gewöhnlichem Zellsafte bestehen sie jedenfalls nicht.

§ 4. *Osmotische Untersuchungen an der kranken Stelle.*

Die Frage ist jetzt: wo rühren diese Tropfen her?

Der Gedanke liegt nah, dass sie aus den Parenchymzellen der kranken Stelle treten. Es ist aber, wie ich schon erwähnte, eine auffallende Tatsache,

dass die austretende Flüssigkeit stark abweichend ist vom gewöhnlichen Zellsafte. Es ist aber möglich, dass der Zellsaft dieser Zellen auch abnorm ist; dieses musste also zuerst untersucht werden.

Tatsächlich ist der Inhalt dieser Zellen abweichend von dem der normalen: es sind nämlich abnorm viel Stoffe im Zellsafte gelöst.

Ein Mass für die Menge gelöster Stoffe im Zellsafte ist der osmotische Wert bei Grenzplasmolyse, in Kürze genannt Og.

Der Og. wurde bestimmt nach dem Verfahren von DE VRIES (8) mittels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Normale Tulpen.

Bei der normalen Tulpe ist der Og. über die ganze Strecke des Stieles ungefähr gleich, wie in der Tabelle I ersichtlich wird (einige Beispiele aus vielen Beobachtungen).

TABELLE I.

Name	Og. gerade unter der Blütenbasis	Og. Zwischenstück	Og. gerade über den Zwiebelhals
Murillo	0.26 ¹⁾	0.27	0.28 à 0.29
Murillo	0.25 à 0.26	0.27 à 0.28	0.27 à 0.28
W. Copland	0.18	0.18 à 0.19	0.20

Kranke Tulpen.

An der kranken Stelle ist der Og. stark erhöht (Beisp. 1—10, Tab. II, Fall 11 werde ich später erklären).

TABELLE II.

Name	Og. gerade unter der Blütenbasis	Og. gerade über der geschrumpften oder an der primär infiltrierten Stelle	Og. normale Strecke unter der kranken Stelle
Murillo	0.27	0.36	0.27
Le Notre	0.25	0.40	0.25
Le Notre	0.25	0.38	0.27
Murillo	0.40	0.37	0.27
Murillo	0.45	0.42	0.27
Murillo	0.40	0.32	0.25
Murillo	0.50	0.34	0.25
W. Copland	0.48	0.42	0.19
Murillo	0.48	0.35	0.23
Ibis		0.45	0.25
Duc v. Tholl	0.25	0.25 ²⁾	0.25

¹⁾ Die Daten zeigen, wieviel mol. Ca nitr. der Og. gleich war; "mol. Ca nitr" wurde der Kürze halber fortgelassen. ²⁾ Ein dicker, süsser Tropfen tritt dort aus.

Im Anfang ist diese Erhöhung nur auf einer kleinen Strecke wahrzunehmen, beschränkt sich auf die jetzt noch kleine infiltrierte Stelle; das Gewebe unter der Blütenbasis z.B. ist dann noch normal (1, 2, 3, Tab. II). Die Og.-Erhöhung verbreitet sich aber bei der stark sich ausbreitender Infiltrierung. Die Ausbreitung der Og.-Erhöhung geht noch weiter als die der Infiltrierung, sodass in den späteren Tagen der Krankheit, die Zellen des Gewebes unter der Blütenbasis öfters sogar sehr hohe Og.-Werte bekommen (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, Tab. II).

Stärkefüllung der Tulpen.

Mit diesem abnorm erhöhten Og. tritt auch eine abnorme Stärkefüllung in Erscheinung.

Normale Tulpen.

Die Tulpe ist eine Zuckerpflanze, der Stiel enthält beinahe keine Stärke, nur im Gewebe unter der Blütenbasis ist öfters etwas Stärke vorhanden.

Kranke Tulpen.

In den kranken Tulpen ist beim Krankheitsbeginn fast nie Stärke zu finden, bei der Ausbreitung in den folgenden Tagen tritt aber in einiger Entfernung von der kranken Stelle nach oben und bisweilen nach unten und immer an der Peripherie des Stieles Stärkefüllung auf. Fig. 1 und 2 geben die Stärkeverteilung, wie sie im kranken Tulpenstiele vorkommen kann, an.



Fig. 1. Oefters vorkommender Typus der Stärkeverteilung im geschrumpften Stiele einer knickenden Tulpe.
(Die Schwärzung geht parallel mit der Stärkefüllung).



Fig. 2. Anderer Typus der Stärkeverteilung in einem kranken Stiele.

Wir wissen also bis jetzt :

a. In den Interzellularräumen tritt eine Zuckerlösung auf, die bisweilen vermischt ist mit Gummi.

b. Die Parenchymzellen haben eine erhöhte Menge gelöster Stoffe im Zellsafte.

Welche dieser beiden Erscheinungen sieht man zuerst auftreten?

Dass die Parenchymzellen einen erhöhten Og. haben, ohne dass die Interzellularräume infiltriert sind, habe ich praktisch nie beobachtet.

Der umgekehrte Fall aber: das Auftreten von dicken, süssen Tropfen bevor der Og. an der Stelle, wo die Tropfen austreten erhöht ist, kommt vor, ist aber sehr selten (Fall 11 Tabelle II).

Meistens treten Og.-Erhöhung und Infiltrierung zugleichzeitig auf.

Aus dem Fall 11 könnte man schliessen, dass die Infiltrierung primär, und die Og.-Erhöhung der Parenchymzellen Folge wäre. Man darf diesen Fall aber noch nicht direkt verallgemeinern.

Die Frage, ob die Zuckerlösung aus den Parenchymzellen kommt, steht also noch offen. Um dieses zu erfahren, müssen diese Zellen auf ihre Permeabilität für Saccharose, Glukose und Fruktose (die Zusammensetzung der Tropfen) untersucht werden.

§ 5. Permeabilitätsuntersuchungen an den Parenchymzellen der kranken Stelle.

Die Zellen der kranken Stelle betragen sich aber betreffs der Permeabilität für Saccharose, Glukose und Fruktose nicht anders als normale Zellen, bei der Endosmosemessung und nicht anders als normale Zellen derer Og. (experimentell) erhöht worden ist, bei der Exosmosemessung.

Die Endosmose in die Parenchymzellen der kranken Stelle wurde gemessen mittels des Verfahrens von HÖFLER (3). Es sind viele Einwände gegen die Wahl dieser Methode zu machen; man kann aber, wenn eine starke Permeabilität für irgendeinen Stoff vorliegt, diese Permeabilität mittels dieser Methode deutlich nachweisen; z.B. ist eine deutliche Längenzunahme der Protoplasten in kurzer Zeit zu beobachten, wenn man sie in eine hypertonische Harnstofflösung einlegt (Tab. III u. IV).

TABELLE III.

Schnitte eines normalen Tulpenstieles in 1.0 mol. Harnstofflösung eingelegt um 10 U 55. Deutlich abgerundete Plasmolyse um 11 U 30. Gemessen einige Parenchymzellen zwischen den Gefässbündeln.

	Zeit:			
	11 U 30—11 U 35	12 U 10—12 U 15	14 U 5—14 U 10	15 U 10
Gesamtlängen von 4 Protopl. (in Micrometerstreifen);	18.9	18.87	23.25	in drei der vier Zellen hat Protopl. Zellw. erreicht

TABELLE IV.

Anderer Schnitt desselben Stieles, eingelegt um 10 U 55 in 1.0 mol. Harnstofflösung.

	Zeit :		
	12 U 25—12 U 30	13 U 10—13 U 15	14 U 15—14 U 20
Gesamtlängen von 7 Protopl. :	39.38	45.25	viele Protopl. haben Zellwand erreicht

Weil die Protoplast nach dem Höflerschen Verfahren sehr wenig Permeabilität für Zucker aufweist (Tab. V) und weil die Protoplasten der kranken Zellen für Zucker sehr permeabel sein müssten, um die ausgetretene Zuckerlösung als permeierte ansehen zu können, so müsste der eventuelle Unterschied zwischen der Permeabilität normaler und kranker Zellen bei dieser Methode deutlich hervortreten. Für meine Untersuchungen war also diese Methode wohl zu gebrauchen.

Versuche über die Zuckerpermeabilität normaler Zellen (Tab. V).

Der Unterschied mit der Harnstoffpermeabilität ist deutlich: in den ersten Stunden geht die Plasmolyse überhaupt nicht zurück, nach ± 22 Stunden ist die Verlängerung noch sehr gering.

TABELLE V.

	Zeit :							
	17.5 12 U	17.5 14 U	17.5 15 U 15	17.5 17 U 15	18.5 10 U 15	18.5 12 U 15	18.5 15 U 30	21.5 11 U
Gesamtlängen von 6 Protopl. :	27.65	27.55	27.53	27.62	28.12	28.2	28.25	29.5
								viele Zellen sterbend

Versuche über die Zuckerpermeabilität von Parenchymzellen der kranken Stelle.

Auch bei den Parenchymzellen der kranken Stelle dauert es sehr lange bevor die Plasmolyse ein wenig zurückgeht (Tab. VI, VII, VIII, IX).

TABELLE VI.

Schnitte einer süßschmeckenden infiltrierten Stelle einer kranken Murillo
(noch nicht geschrumpft) eingelegt 11 U in 1.5 mol. Sacch. Lösung.

	Zeit :		
	11 U 40	13 U 30	15 U
Gesamtlängen von 5 Protopl. :	16.7	15.9	15.5

TABELLE VII.

Schnitte einer süßschmeckenden infiltrierten Stelle einer kranken Murillo, wo süße Tropfen austreten, eingelegt 10 U 5 in 1.0 mol. Saccharoselösung

	Zeit:			
	12 U 15	13 U 45	15 U	16 U 15
Gesamtlängen von 7 Protopl.:	36.3	36.7	36.2	36.05

TABELLE VIII.

Schnitte einer andern infiltrierten süßschmeckenden Murillo, eingelegt um 11 U in 1.0 mol. Glukoselösung.

	Zeit:		
	12 U 30	14 U	15 U 15
Gesamtlängen von 4 Protopl.:	23.2	22.9	22.9

TABELLE IX.

Schnitte einer geschrumpften Le Notre, gerade über der geschrumpften Stelle eingelegt 5.3 14 U 40 in 1.0 mol. Glukoselösung. Um 15 U 30 noch keine Plasmolyse (hohe Og!) Um 16 U eingelegt in 1.5 mol. Glukoselösung.

	Zeit:			
	5.3 17 U 20	5.3 19 U 25	5.3 20 U 25	6.3 9 U 37
Gesamtlängen von 4 Protopl.:	23.2	22.85	22.95	22.62

Aus diesen Untersuchungen kann man folgern, dass die Parenchymzellen der normalen Tulpenstiele und die der kranken sich beim HÖFLERSchen Verfahren in gleicher Weise der Zuckerlösungen gegenüber verhalten, sie sind dafür beide (bei dieser Methode) praktisch impermeabel. Sie reagieren beide auf die Zuckerlösungen ganz anders, wie die normalen Zellen auf Harnstofflösungen, wofür auch bei der HÖFLERSchen Methode eine deutliche Permeabilität zu beobachten ist.

Es ist also kaum anzunehmen, dass die Zuckerlösung in den Interzellularräumen aus diesen Parenchymzellen mit erhöhtem Og. kommt.

Auch bei der *Exosmose Untersuchung* reagierten die Zellen des kranken Gewebes nicht anders als normale Zellen (derer Og. experimentell erhöht worden war).

Zuerst schien es jedoch, als wäre eine abnorme Exosmoseeigenschaft bei den Zellen der kranken Stelle zu beobachten, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht, wo der Og., vor und nach Wässerung der Schnitte mit Leitungswasser, bestimmt wurde.

Normale Tulpenzellen.

Og. Parenchymzellen eines normalen Murillostieles :

Vor der Wässerung	0.27
Nach einstündiger Wässerung	0.25 à 0.26

Og. Zellen eines normalen Le Notre-stieles :

Vor der Wässerung	0.23
Nach einstündiger Wässerung	0.22 u. s. w.

Bei normalen Parenchymzellen des Tulpenstieles ist also ein kleiner Rückgang des Og. wahrzunehmen (wobei es nicht sicher ist, dass er der Exosmose zuzuschreiben ist).

Parenchymzellen des kranken Gewebes.

Og. Parenchymzellen an einer Stelle wo Tropfen austreten :

Vor der Wässerung	0.37
Nach zweistündiger Wässerung	0.30

Og. Zellen einer geknickten Murillo gerade unter der B(lüten) b(asis) (mit Stärke gepfropft voll) :

Vor der Wässerung	0.50
Nach zweistündiger Wässerung	0.40

Og. Zellen einer geknickten Murillo gerade unter der B.b. :

Vor der Wässerung	0.47
Nach einstündiger Wässerung	0.35 à 0.40

Dieser Rückgang ist gar nicht unbedeutend ; es zeigte sich aber, dass er nicht die Folge einer abnormen Exosmoseeigenschaft ist, sondern auch auftritt bei normalen Zellen, derer Og. experimentell erhöht worden war, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht ;

Normale Le Notre hat abgeschnitten ± 5 Tage in ± 0.5 mol. Glukoselösung gestanden. Gerade unter der B.b. Og. der Parenchymzellen des Stieles (mit Stärke gepfropft voll) :

Vor der Wässerung	0.35
Nach anderthalbst. Wässerung	± 0.26

Normale Le Notre hat 18 Tage abgeschn. in ± 0.4 mol. Glukoselösung gestanden. 12 cm. unter der Blumenbasis Og. der Zellen :

Vor der Wässerung	0.37
Nach vierstündiger Wässerung	0.31

Normale Le Notre hat 14 Tage abgeschn. in ± 0.4 mol. Glukoselösung gestanden. 14 cm. unter der B.b. Og. der Zellen :

Vor der Wässerung	0.36 à 0.37
Nach $1\frac{1}{4}$ St. Wässerung	0.30 à 0.31

Wie dieser Rückgang auch aufgefasst werden muss, er weist bei den

kranken Tulpen nicht auf eine abnorme Permeabilitätseigenschaft hin. Und auch wenn wir hier schon eine normale Exosmoseeigenschaft gefunden haben, so kann man doch die Zuckerlösung in den Interzellularräumen nicht wegen dieser Eigenschaft, als permeierte aus den Parenchymzellen ansehen. Denn wenn ich die Stiele, derer Og. experimentell erhöht worden war, mittels einer Art Quecksilberpresse mit Wasser infiltrierte, so traten die spezifischen Erscheinungen der Umfallkrankheit: Austreten von sehr süßen Tropfen, nachherige Schrumpfung, niemals auf.

Die Endosmoseuntersuchungen hatten die Hypothese, dass die Zuckerlösung in den Interzellularräumen bei den kranken Tulpen aus den Parenchymzellen des Stieles (deren Og. abnorm hoch ist) permeieren würde, sehr unwahrscheinlich gemacht. Die Exosmoseuntersuchungen machen diese Hypothese nicht wahrscheinlicher.

§ 6. *Experimentelle Nachahmung der Umfallkrankheitserscheinungen.*

Indem es, wie aus § 5 hervorgeht kaum anzunehmen ist, dass die Zuckerlösung in den Interzellularräumen aus den Parenchymzellen kommt, sind dagegen die abnormen Eigenschaften dieser Zellen (a. Schrumpfung, b. erhöhten Og. und erhöhte Stärkemenge) alle zu erklären aus der Anwesenheit einer stets stärker werdenden Zuckerlösung ausserhalb dieser Zellen.

a. Dass die Schrumpfung einer knickenden Tulpe durch aussaugen der Parenchymzellen und nicht durch leck-werden dieser Zellen verursacht wird, wurde durch folgende Experimente und Wahrnehmungen wahrscheinlich gemacht:

Die Schrumpfung geht zurück, wenn man die Interzellularräume mit Wasser durchspült.

Die Zellen des schrumpfenden Stielteilen haben noch eine positive Saugkraft.

Die Schrumpfungerscheinungen sind auch durch experimentelle Infiltrierung mit hypertonischer Zuckerlösung hervorzurufen.

b. Der erhöhte Og. und die abnorme Stärkefüllung sind auch durch Einpressen von Zuckerlösungen in Gefässe und Interzellularräume experimentell hervorzurufen. Auch stimmen die Einzelheiten der Og.- und Stärkeverteilung in diesen Experimenten mit denen der kranken Tulpen überein, nur muss man bei der Betrachtung der Erscheinungen bedenken, dass in den Versuchen unten die Lösung eingepresst wird, indem sie sich bei den kranken Tulpen von einer Stelle im Stiele aus verbreitet.

Ausarbeitung dieser Erklärung der Einzelheiten der Umfallkrankheitserscheinungen würde an dieser Stelle zu weit führen.

§ 7. *Chemisch-Quantitative Untersuchungen an der kranken Tulpen.*

Jetzt ist die Frage, wo die Lösung in den Interzellularräumen herkommt

noch nicht gelöst, obwohl wir die weiteren Erscheinungen aus der Anwesenheit dieser Zuckerlösung erklären können.

Zur Lösung dieser Frage wurden folgende Hypothesen aufgestellt:

10. Die Zuckerlösung kommt als solche emporgestiegen (z.B. durch die Gefäße) und tritt erst an der kranken Stelle in die Interzellularräume (Blutung).

Diese Hypothese muss aus folgenden Gründen sofort abgelehnt werden.

a. Schneidet man knickende Tulpen auf unter der kranken Stelle, so ist, wenn schon ein positiver Blutungsdruck vorhanden ist, der aus den Schnittflächen tretende Saft niemals süß, enthält auch nur Spuren reduzierenden Zucker.

b. Auch wenn man normale Tulpen abgeschnitten in verdünnte Zuckerlösungen stellt, so wird der Og. und der Stärkegehalt der Parenchymzellen des Tulpenstieles von unten bis oben erhöht, also auch aus den Gefäßen nehmen die Parenchymzellen Zucker auf. Bei den kranken Tulpen aber, sind diese Erscheinungen vollkommen örtlich, im Anfang ist zwischen kranker Stelle und Zwiebel immer eine Strecke mit normalen Og. und Stärkegehalt wahrzunehmen.

c. Auch im Wasser stehende abgeschnittene Tulpen knicken

20. Die Zuckerlösung (bisweilen vermischt mit Gummi) entsteht örtlich aus einer Umwandlung von Zellwänden oder Zellgruppen.

Schon darum lag der Gedanke an eine örtliche Umwandlung nahe, weil abgeschnittene, im Wasser stehenden Tulpen auch knicken, indem dann doch an der kranken Stelle die abnormen Zucker- und Stärkeanhäufungen stattfinden.

Es wurde aber gezeigt, dass auch diese Hypothese unrichtig war und zwar in folgender Weise:

a. Chemisch quantitative Bestimmungen zeigten, dass an der kranken Stelle abnorm viel Saccharose + Monosen vorhanden sind (Vergl. Tab. X und XI), indem überdies der Stärkegehalt vermehrt ist (vergl. Fig. 1 und 2 Seite 1251).

TABELLE X.

Lösliche Kohlenhydrate (Sacch. + Mon.) pro cc derselben kranken Tulpe	
im kranken Teil (obere Stielhälfte)	im gesunden Teil (untere Stielhälfte)
67.0	40.9
95.1	39.9
78.6	39.9
70.8	40.1

TABELLE XI.

Lösliche Kohlenhydrate (Sacch. + Mon.) pro cc derselben gesunden Tulpen	
in der oberen Stiel- hälfte	in der unteren Stiel- hälfte
37.9	37.1
42.5	38.4

b. Wenn diese Stoffe aus andern örtlich anwesenden (Zellulose z.B.) entstehen würden, so müsste das Trockengewicht eines kranken Stielstückchen fast nicht vermehrt sein. Trockengewichtsbestimmungen aber zeigten, dass dieses deutlich an der kranken Stelle zugenommen hatte (Tabelle XII und Tabelle XIII).

TABELLE XII.

mgr. Trockengewicht pro cc normaler Tulpen		mgr. Trockengewicht pro cc kranker Tulpen in den oberen, kranken Hälfte
obere Hälfte	untere Hälfte	
93 (4 Stiele)	100	131 (10 Stiele)
100 (8 Stiele)	106	123 (4 Stiele)
93 (8 Stiele)	101	135 (5 Stiele)
		128 (5 Stiele)

TABELLE XIII.

Bei einer andern Partie Tulpen.

mgr. Trockengewicht pro cc normaler Tulpen		Trockengewicht pro cc kranker Tulpen	
obere Hälfte	untere Hälfte	obere (kranke) Hälfte	untere (gesunde) Hälfte
76 (9 Stiele)	86	116 (11 Stiele)	92
81 (5 Stiele)	95	112 (7 Stiele)	91

Sogar bei im Wasser stehenden, abgeschnittenen Tulpen lag diese Trockengewichtsvermehrung vor!

Mgr. Trockengewicht pro cc von zwei im Wasser geknickten Tulpen	
infiltrierter Teil	unterer Teil (normal)
118.8 (eine Tulpe)	74.7 (eine Tulpe)
121.1 (andere Tulpe)	74.0 (andere Tulpe)

Mgr. Trockengewicht pro cc von zwei in derselben Vase stehenden normalen Tulpen	
obere Hälfte	untere Hälfte
83 (eine Tulpe)	59.9 (beide Tulpen)
81 (andere Tulpe)	

Das Trockengewicht hat an der kranken Stelle deutlich zugenommen. Hypothese 2^o. muss also abgelehnt und eine dritte Hypothese:

30. dass die Zuckerlösung örtlich entsteht und sezerniert wird, dass aber das Material für diese Sekretion von anderer Stelle angezogen wird, auch bei den in Wasser stehenden Tulpen, muss also als richtig angenommen werden.

Es ist jetzt hierbei nur möglich, dass es doch *örtliche lebendige Elemente* sind, die die Zuckerlösung sezernieren, weil diese Sekretion auf Kosten von zugeführtem Materiale stattfindet.

Auch folgende Erscheinung weist auf die Beteiligung lebendiger Elemente hin: wenn eine Tulpe abgeschnitten auf Glukoselösung gross geworden war, wurde bei ihrer Erkrankung doch Tropfen der gewöhnlichen Zusammensetzung sezerniert: Sacch. : Monosen = 119 %.

Ein analoger Fall wie hier, näml. die örtliche Abscheidung von Stoffen, wozu das Material zugeführt wird, sieht man beim Gummifluss (der Amygdaleen z.B.). Auch hierüber sind sich die Autore noch nicht einig, wie diese Abscheidung genau vor sich geht, es wird aber allgemein angenommen, dass lebendige Elemente sich daran beteiligen.

Auch beim Gummifluss ziehen die Stellen, wo die Sekretion stattfindet, viel Material an sich und es wird wohl mal vorausgesetzt, dass gerade wenn viel Material zur Verfügung steht, der Gummifluss auftreten wird.

Bei dem Tulpen-Zuckerfluss ist dieses nicht der Fall. Unabhängig vom zur Verfügung stehenden Materiale tritt die Krankheit auf, auch bei Tulpen, die abgeschnitten im Wasser stehen. *Die Intensität der Erscheinungen, ist aber in hohen Masse abhängig davon*, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Unausgewachsene Tulpenpflanzen wurden abgeschnitten, einige Exemplare wurden auf Glukoselösung, andere im Wasser ins Treibhaus gestellt. Die auf Glukoselösung stehenden Tulpen schrumpften nicht nur viel eher, die Ausbreitung und die Intensität der Schrumpfung war auch sehr gross. Die im Wasser stehenden Tulpen blieben längere Zeit normal, dann längere Zeit infiltriert, endlich schrumpften einige auf einer ganz kleinen Strecke.

Es sind also doch örtliche lebendige Elemente, die die Zuckerlösung sezernieren und sie sezernieren um so schneller und intensiver, je mehr Material ihnen zur Verfügung steht. Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass nicht die Parenchymzellen die schuldigen sind. Welche Elemente wohl diese Zuckersekretion ausführen ist noch unbekannt. Es wurde hierbei am Phloem gedacht, diese Annahme ist aber noch vollkommen hypothetisch. *Die Folgen der Zuckerabscheidung sind diejenigen, die auch experimentell hervorgerufen werden konnten: Zuckeraufnahme durch die Parenchymzellen (Og.-Erhöhung), Erhöhung des Stärkegehaltes in den angrenzenden Zellen und endlich Schrumpfung, die verursacht, dass der Stiel örtlich seine Steifung verliert und daher umfällt.*

LITERATURVERZEICHNIS.

1. HAGEDORN und JENSEN: Bioch. Zeitschrift 135, 1927.
2. C. HAMMARLUND: Fallsjuka hos tulpaner, dess orsaker samt åtgärder för des be-

kämpande. Meddelande Nr. 105 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet. Botaniska avdelingen N^o. 7 Stockholm 1915.

3. K. HÖFLER: Permeabilitätsbestimmungen nach der plasmometrischen Methode. Ber. der Deutschen Bot. Ges. 36. 1918.

4. A. MALIANTS: Zuckerkrankheit der Tulpen. Pflanzenkrankheiten. Zeitschr. der Phytopath. Abteilung des Hauptbotanischen Gartens U. S. S. R. 25. 1. 1926.

(im Russischen geschrieben, Titel der Arbeit und der Zeitschrift sind hier übersetzt wiedergegeben. Refer. in Biol. Abstracts. Vol. 1 N^o. 6 Oct. 1927).

5. N. SCHOORL: Ned. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikologie 1899. Chem. Weekbl. 9. 1912.

6. P. SORAUER: Das Umfallen der Tulpen. Zeitschr. für Pflanzenkrankheiten 13, 1903.

7. F. L. STEVENS und O. A. PLUNKETT: Tulip Blossom Blight. University of Illinois. Agricultural Experiment Station. Bulletin N^o. 265, 1925.

8. H. DE VRIES: Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. Jahrb. für Wiss. Bot. 14. 1884.

Lab. voor Bloembollenonderzoek.

Lisse, November 1929.

Mathematics. — *Een stelling over conforme afbeelding.* Door J. WOLFF.
(Communicated by Prof. L. E. J. BROUWER).

Communicated at the meeting of November 30, 1929).

Als $f(z)$ holomorf is voor $|z| < 1$, $f(0) \neq 0$, als overal $|f(z)| < 1$, dan vormen de waarden van z , die voldoen aan

$$|f(z)| > |z|,$$

één enkelvoudig samenhangend gebied G , dat door de functie $\frac{z}{f(z)}$ één aan één en conform op het binnenste van den eenheidscirkel C afgebeeld wordt en dat de eigenschap heeft, dat als z een punt van G is, het segment Oz in G ligt.

Bewijs. Zij $|a| < 1$, dan bevat het inwendige van C één enkel punt z , zoodanig dat

$$af(z) = z \dots \dots \dots (1)$$

z is een holomorfe functie van a , wegens

$$af'(z) \neq 1$$

Was n.l. $af'(z) = 1$, dan volgt uit klassieke beschouwingen (SCHWARZ), dat $af(z) \equiv z$ zou zijn, wat onmogelijk is wegens $|a| < 1$.

Is omgekeerd z een punt waar $|f(z)| > |z|$, dan wordt a door (1) bepaald.

De functie $\frac{z}{f(z)}$ beeldt dus de (open) verzameling G der waarden van z , die voldoen aan $|f(z)| > |z|$, één aan één en conform op het inwendige van C af, zoodat G een enkelvoudig samenhangend gebied is. Bij de genoemde afbeelding is O aan zichzelf toegevoegd.

Zij z een punt van G , ζ een punt van het segment Oz .

Stellen wij nog $f(z) = w$, $f(\zeta) = w$, en noemen we z' en w' de beelden van z en w ten opzichte van C , dan levert de contractiestelling van SCHWARZ:

$$\left| \frac{\omega - w}{w(\omega - w')} \right| \leq \left| \frac{\zeta - z}{z(\zeta - z')} \right|,$$

waaruit volgt dat ω binnen den cirkel ligt met vergelijking

$$\left| \frac{Z - w}{w(Z - w')} \right| = \left| \frac{\zeta - z}{z(\zeta - z')} \right|.$$

Deze cirkel snijdt de rechte Ow in twee punten, aan denzelfden kant van O als w , en waarvan het dichtst bij O gelegene een afstand

$$\frac{|w|(1 - |z\zeta|) - |z| + |\zeta|}{1 - |z\zeta| - |w|(|z| - |\zeta|)}$$

tot O heeft. Men vindt gemakkelijk, dat deze afstand grooter is dan $|\zeta|$, derhalve $|w| = |f(\zeta)| > |\zeta|$, zoodat het segment Oz tot G behoort, w. t. b. w.

Opmerking 1. Als de grens Γ van G geen punt met C gemeen heeft, dan is Γ een gesloten, enkelvoudige analytische kromme, die om O loopt, en is de meetkundige plaats der punten waar $|f(z)| = |z|$.

Opmerking 2. Heeft Γ met C een punt β gemeen, dan bestaat er een puntrij a_n binnen C , zoodanig dat de in bovenvermelde afbeelding daarmee corresponderende puntrij z_n tot limiet heeft β .

De rij a_n heeft een convergente deelrij $a_p \rightarrow \gamma$, $|\gamma| = 1$. Men ziet gemakkelijk dat β het limietpunt is van de geïtereerden

$$z^{(1)} = \gamma f(z), \quad z^{(2)} = \gamma f(z^{(1)}), \dots$$

zoodat voor ieder punt z het getal $\gamma f(z)$ ligt binnen den cirkel die door z gaat en C in β raakt¹⁾, derhalve ligt $f(z)$ binnen een even grooten cirkel, die C in $\beta\gamma^{-1}$ raakt.

De transformatie $w = f(z)$ voert bijgevolg alle cirkelschijven, die C in β inwendig raken, over in gebieden die liggen binnen de even groote cirkels, die C in $\beta\gamma^{-1}$ inwendig raken²⁾.

Opmerking 3. Als $f(0) = 0$, dan bestaat G niet, daar dan $|f(z)| \leq |z|$ voor $|z| < 1$.

Opmerking 4. Op geheel analoge wijze toont men aan:

Is $u + vi = w = f(z) = f(x + yi)$ holomorf voor $x > 0$ en overal $u > 0$, dan is de verzameling van de punten z waarvoor $u < x$, of leeg, of één enkelvoudig samenhangend gebied G , dat door de functie $z - f(z)$ één aan één en conform op halfvlak $x > 0$ afgebeeld wordt, en met de eigenschap: ligt (x, y) in G , dan ook ieder punt (x', y) voor $x' > x$.

Het laatste volgt uit het feit, dat op iedere rechte y const. $\frac{u}{x}$ een monotoon dalende functie van x is³⁾.

Kurze Zusammenfassung.

Es wird in dieser Mitteilung folgender Satz bewiesen: ist $f(z)$ regulär für $|z| < 1$ und $|f(z)| < 1$, so ist die Menge derjenigen Punkte z , wo

¹⁾ Comptes Rendus, 12 April 1926, p. 918.

²⁾ Als voor één punt z het getal $\gamma f(z)$ met z op één cirkel ligt, die C in β raakt, dan is $\gamma f(z)$ een lineaire parabolische functie met dekpunt β (l.c.).

³⁾ l.c.

$|f(z)| > |z|$, entweder leer, oder aber sie ist ein einfach zusammenhängendes sternförmiges Gebiet, das durch die Funktion $\frac{z}{f(z)}$ auf das Innere des Einheitskreises konform abgebildet wird.

Ähnlicher Satz für die Punkte z der Halbebene $H(x > 0)$, wo eine in H reguläre Funktion $f(z) = u + vi$, $u > 0$, der Bedingung $u < x$ genügt.

Satz 1. An Stelle der Invarianten $(J_1 \dots J_k)$ kann man in der algebraischen Basis $(A_1 \dots A_k)$ wählen.

Beweis. Sei $(A_1 \dots A_l, J_{l+1} \dots J_k)$ mit $(J_1 \dots J_k)$ algebraisch-äquivalent. Neben (3) gelten dann Gleichungen:

$$F'(I, A_1 \dots A_l, J_{l+1} \dots J_k) = 0 \dots \dots \dots (3')$$

Sei (A_σ) die Menge aller A_σ ; aus ihr geht mittels (3') die Menge der irreduzibeln Gleichungen:

$$G_\sigma(A_\sigma, A_1 \dots A_l, J_{l+1} \dots J_k) = 0 \dots \dots \dots (5)$$

hervor. Es trete J_{l+1} auf in der Gleichung:

$$G_{l+1}(A_{l+1}, A_1 \dots A_l, J_{l+1} \dots J_k) = 0 \dots \dots \dots (5')$$

dann ist J_{l+1} aus allen Gleichungen (3') mittels (5') zu eliminieren, d. h. die Basis $(A_1 \dots A_l, J_{l+1} \dots J_k)$ ist mit $(A_1 \dots A_{l+1}, J_{l+2} \dots J_k)$ äquivalent.

Dieses Verfahren ist so weit fortzusetzen, bis in den Gleichungen:

$$H_\sigma(A_\sigma, A_1 \dots A_\lambda, J_{\lambda+1} \dots J_k) = 0. \quad (\sigma = \lambda + 1 \dots \infty). \dots (6)$$

keine Gröößen $J_{\lambda+1} \dots J_k$ mehr auftreten. Dann sind alle Invarianten A_σ von einer endlichen Menge $(A_1 \dots A_\lambda)$ algebraisch abhängig.

Man weist leicht nach dass $\lambda = k$ ist, also die $(A_1 \dots A_\lambda)$ schon für sich eine algebraische Basis der Formen (1) bilden. Dem 2^{ten} Fundamentalsatz zufolge ist jedes B_τ^2 eine Funktion von Gröößen A_σ ($\sigma = 1, \dots, \infty$), d. h. jedes B_τ ist von $(A_1 \dots A_\lambda)$ algebraisch abhängig. Also gibt (4) auch für jedes I die algebraische Abhängigkeit von $(A_1 \dots A_\lambda)$, w. z. b.

In ganz ähnlicher Weise kann man zeigen, dass sich jedes A in der Basis $(A_1 \dots A_k)$ „irreduzibel“ wählen lässt, d. h. so, dass in der Darstellung $A = \prod_{(\alpha)} (p_\alpha | q_\alpha)$ kein echtes Teilprodukt der symbolischen Faktoren $(p | q)$ schon für sich eine Invariante bildet. In der Folge wird somit die Irreduzibilität der A immer vorausgesetzt.

§ 3. Abbildung der Invarianten A auf Graphen.

Wir verwenden zur bequemeren Darstellung ein bekanntes Abbildungsverfahren, das an strukturchemische Betrachtungen erinnert. Dementsprechend wollen wir uns der Sprache der Chemie bedienen.

Zunächst denken wir uns der Einfachheit halber die verschiedenen Grundformen $(f_1 \dots f_m)$ durchweg von verschiedenem Grade; z. B.:

$$f_1 = (a \xi); \quad f_2 = (b \xi)^2 \dots f_m = (h \xi)^m; \dots \dots \dots (1')$$

Sei die Invariante A symbolisch geschrieben:

$$A = \prod_{\alpha=1}^{\lambda} (p_\alpha | q_\alpha) \dots \dots \dots (7)$$

wo die (p) , (q) zum Teil untereinander identische und äquivalente Sym-

die je eine der Invarianten A, A_1, \dots, A_9 als Faktor enthalten. Die „Abbauprodukte“ erscheinen hier in der Gestalt:

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= P(p|a)(q|a) \\ A_2 &= P(p|a)(q|{}^1b)({}^1b|a) \\ &\vdots \\ A_9 &= P(p|{}^4b)({}^4b|{}^6b)({}^6b|a)(q|{}^3b)({}^3b|{}^5b)({}^5b|a) \end{aligned} \right\} \dots \quad (12)$$

Die Koeffizienten von A, A_1, \dots, A_9 in (11) sind Polynome in $I_1 \dots I_5$; der Koeffizient von A verschwindet nicht identisch; somit ist der Satz bewiesen.

Satz 3. Jede Invariante A ist eine rationale Funktion, und insofern es nicht die Invarianten $I_1 \dots I_5$ betrifft, eine ganze rationale Funktion von Normalinvarianten vom Gewichte ≤ 3 .

Beweis. Der Satz ist eine unmittelbare Folge des vorigen. Man braucht das Abbauverfahren nur fortzusetzen, bis alle Abbauprodukte Normalinvarianten vom Gewichte ≤ 3 sind.

Der Satz 3 setzt uns instande, eine algebraische Basis $\mathfrak{B}[f_1, f_2, F_1 \dots F_m]$ der Drehungsinvarianten eines Formensystems $f_1, f_2, F_1 \dots F_m$ herzuleiten. Die Grundformen f_1, f_2 sind für unser Verfahren unentbehrlich, die Formen F_1, \dots, F_m seien alle von f_1, f_2 verschieden. Man braucht neben der Basis $\mathfrak{B}[f_1, f_2]$ nur die zu den Formen $F_1 \dots F_m$ gehörigen Normalgraphen vom Gewicht ≤ 3 und die ihnen entsprechenden Normalinvarianten zu bilden. Die algebraische Unabhängigkeit dieser Invarianten wird im nächsten Paragraphen bewiesen.

Für Invarianten A ist die so hergestellte algebraische Basis zugleich eine Rationalbasis.

Schreiben wir noch:

$$\mathfrak{B}[f_1, f_2, F_1, \dots, F_m] = \mathfrak{B}[f_1, f_2] + \mathfrak{B}'[F_1, \dots, F_m] \quad \dots \quad (13)$$

so hat die Basis \mathfrak{B}' *additiven Charakter*; d. h. es ist:

$$\mathfrak{B}'[F_1, \dots, F_m] = \sum_{n=1}^m \mathfrak{B}'[F_n] \quad \dots \quad (14)$$

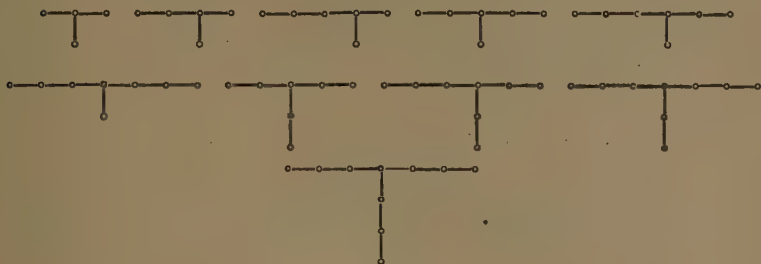
Aus der Bildungsart der $\mathfrak{B}'[F]$ folgert man unmittelbar, dass $\mathfrak{B}'[F]$ genau so viele Invarianten enthält als es in F Formenkoeffizienten gibt.

Beispiele. Die Basis $\mathfrak{B}[f_1, f_2]$ besteht aus 6 Invarianten, die sich graphisch wie folgt darstellen:

$$I_1 \sim \circ - \circ; \quad I_2 \sim \circ - \circ - \circ; \quad \dots \quad I_6 \sim \circ - \circ - \circ - \circ - \circ.$$

Es leuchtet ein dass Ketten von grösserer Länge mittels der Identität (11) zu verkleinern sind.

Es sei noch die Basis $\mathcal{B}' [f_3]$ erwähnt, wo $f_3 = (c\xi)^3$. Sie besteht aus 10 Invarianten, die den folgenden Graphen entsprechen:



§ 5. Algebraische Unabhängigkeit.

Es erübrigt sich noch die algebraische Unabhängigkeit der Normalinvarianten vom Gewichte ≤ 3 zu zeigen.

Zunächst betreffs der Basis $\mathcal{B} [f_1, f_2]$. Ihre 6 Invarianten I_1, \dots, I_6 sind Funktionen von 9 Koeffizienten a_i, b_{ik} , und eine Beziehung $F(I_1 \dots I_6) = 0$

ist ausgeschlossen sobald die aus den $\frac{\partial I_\sigma}{\partial a_i}, \frac{\partial I_\sigma}{\partial b_{ik}}$ ($\sigma = 1 \dots 6$) gebildete Matrix vom Range 6 ist.

Tatsächlich ist die Funktionaldeterminante:

$$\frac{\partial (I_1, \dots, I_6)}{\partial (a_i, b_{ik})} \neq 0 \quad (i = 1, 2, 3) \dots \dots \dots (15)$$

wie sich leicht verifizieren lässt.

Für Basen $\mathcal{B} [f_1, f_2, F_1, \dots, F_m]$ ist das Problem sofort auf die Untersuchung von Funktionaldeterminanten der Gestalt (17) zurückzuführen.

Es sei $F = (t\xi)^n$ eine ternäre Form n -ten Grades der ξ_i , also mit:

$$N = \frac{1}{2} (n+1)(n+2) \dots \dots \dots (16)$$

verschiedenen Koeffizienten $t_1 \dots t_N$. Zu F gehört eine Basis $\mathcal{B}' [F]$ (s. o.) die aus N Normalinvarianten $I_1^{(n)} \dots I_N^{(n)}$ besteht. Es genügt zu zeigen dass für jede allgemeine Form F gilt:

$$\frac{\partial (I_1^{(n)}, \dots, I_N^{(n)})}{\partial (t_1, \dots, t_N)} \neq 0 \dots \dots \dots (17)$$

Man betrachte dazu die N N -ären Linearformen:

$$g_1 = (a'_1 t); \dots \quad g_N = (a'_N t); \dots \dots \dots (18)$$

Sie besitzen eine einzige projektive Invariante:

$$D_n = (a'_1 \dots a'_N) = \frac{\partial (g_1 \dots g_N)}{\partial (t_1 \dots t_N)} \dots \dots \dots (19)$$

Somit ist D_n auch eine projektive Invariante der N spezielleren Formen:

$$g_{\lambda\mu\nu} = \sum_{(i_1 \dots i_n)} a_{i_1 \dots i_n}^{(\lambda, \mu, \nu)} t_{i_1} \dots t_{i_n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

wo $i = 1, 2, 3$ sei, $\lambda \geq 0$, $\mu \geq 0$, $\nu \geq 0$, $\lambda + \mu + \nu = n$, die N Variablen $t_{i_1} \dots t_{i_n}$ mit den $t_1 \dots t_N$ identisch seien, und die Koeffizienten a bestimmt werden durch die Gleichungen:

$$a_{i_1 \dots i_n}^{(\lambda, \mu, \nu)} = x'_{i_1} \dots x'_{i_\lambda} y'_{i_{\lambda+1}} \dots y'_{i_{\lambda+\mu}} z'_{i_{\lambda+\mu+1}} \dots z'_{i_n}; \quad . \quad . \quad . \quad (20')$$

wo die $x'_i y'_i z'_i$ zunächst willkürlich variabel zu wählen sind.

Es sei $u_i \rightarrow \bar{u}_i$ eine projektive Transformation T der 3 ternären Linearformen:

$$(u x') = (\bar{u} \bar{x}'); \quad (u y') = (\bar{u} \bar{y}'); \quad (u z') = (\bar{u} \bar{z}') \quad . \quad . \quad (21)$$

welche als einzige projektive Invariante den Klammerfaktor $(x' y' z')$ besitzen.

Für:

$$t_{i_1} \dots t_{i_n} = u_{i_1} \dots u_{i_n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

wird:

$$g_{\lambda\mu\nu} = (u x')^\lambda (u y')^\mu (u z')^\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

D. h. die Transformation T läßt die N Grundformen $g_{\lambda\mu\nu} = \bar{g}_{\lambda\mu\nu}$ invariant und induziert eine (spezielle) projektive Transformation $(t_1 \dots t_N) \rightarrow (\bar{t}_1 \dots \bar{t}_N)$ mittels (22). Für diese Transformation ist D_n also eine Invariante; es ist aber D_n aus Größen $a_{i_1 \dots i_n}^{(\lambda, \mu, \nu)}$ gebildet, d. h. wegen (20') aus Größen $(x'_i y'_i z'_i)$. Somit ist D_n eine projektive Invariante der Formen (21) und es gilt:

$$D_n = c (x' y' z')^{1/3 n N} = c (x' y' z')^{\frac{n(n+1)(n+2)}{6}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Es erübrigt sich zu zeigen dasz $c = 1$ ist. Man schreibe:

$$\begin{pmatrix} x'_1 & y'_1 & z'_1 \\ x'_2 & y'_2 & z'_2 \\ x'_3 & y'_3 & z'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Es ist sodann:

$$(x' y' z') = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24')$$

In den Formen $g_{\lambda\mu\nu}$ verschwinden alle Koeffizienten a bis auf einen einzigen; man erhält:

$$g_{\lambda\mu\nu} = \underbrace{t_1 \dots t_\lambda}_{\lambda} \cdot \underbrace{t_{\lambda+1} \dots t_{\lambda+\mu}}_{\mu} \cdot \underbrace{t_{\lambda+\mu+1} \dots t_{\lambda+\mu+\nu}}_{\nu \text{ mal}}.$$

Mathematics. — *Ueber endliche Geometrien.* Von O. BOTTEMA. (Communicated by Prof. W. VAN DER WOUDE.)

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

Zuerst von FANO und HESSENBERG, dann ausführlicher von einigen amerikanischen Mathematikern, namentlich von VEBLEN ¹⁾, ist die Theorie der „endlichen projektiven Geometrien“ ausgearbeitet worden d.h. diejenige der geometrischen Systeme, welche nur eine endliche Anzahl von Punkten enthalten, aber den Axiomen der projektiven Geometrie genügen (mit Ausnahme derjenigen, welche sich auf Anordnung und Kontinuität beziehen).

Wir werden zeigen, dass die Konfigurationsschemata, welche diese Geometrien veranlassen, und die zum Teil, von anderem Gesichtspunkt aus schon von MOORE ²⁾ untersucht worden waren, wenigstens für die einfachsten Fälle, realisierbar sind in Figuren der „gewöhnlichen“ (komplexen) projektiven Geometrie.

Wir beschränken uns dabei auf die ebene endliche Geometrie, machen aber sofort die Bemerkung, dass nicht die ganze „Ebene“ auf eine Figur eines komplexen projektiven Raumes (R) abgebildet wird, sondern die Restfigur, welche man erhält wenn man eine Gerade und die ihr inzidenten Punkte fortlässt. Faszt man diese Gerade auf als die unendliche ferne, dann ist diese Restfigur also eine affine (oder Euclidische) Ebene (M).

Es zeigt sich nun, um ein Beispiel voraus zu schicken, dass eine sehr bekannte Konfiguration, die $(9_4, 12_3)$ nämlich der Inflexionspunkte und Achsen einer ebenen Kurve dritter Ordnung ohne Doppelpunkte als Bild einer solchen endlichen affinen Ebene fungieren kann. Die Punkte und Geraden von M sind den Punkten und Geraden der Konfiguration zugeordnet.

Dem Axiom, welches in M gilt: „Zwei verschiedene Punkte bestimmen eine Gerade“ wird augenscheinlich Genüge geleistet: die Verbindungsgerade von zwei Inflexionspunkten ist eine Achse. Auch das Parallelenaxiom ist erfüllt, sobald man zwei Achsen parallel nennt, wenn sie keinen Inflexionspunkt gemeinschaftlich haben.

Um allgemein zu zeigen, dass wir in der genannten Konfiguration das Bild einer endlichen affinen Ebene vor uns haben, wird man am besten tun dieselbe mittels vier *idealer* Punkte und einer mit diesen inzidenten *idealen*

¹⁾ VEBLEN and BUSSEY, Finite projective geometries. Transactions Am. Math. Soc. vol. 7 (1906), p. 241.

VEBLEN and YOUNG, Projective Geometry, I (1910), p. 201; II (1918), p. 33.

²⁾ MOORE, Tactical Memoranda (Am. J. of Math. 18) (1896).

Geraden zu vervollständigen, womit ganz formell, eine Konfiguration (13₄) entsteht. Jedem Tripel paralleler Achsen (sie bilden in R ein sogenanntes Inflexionsdreieck) wird dabei ein idealer Punkt zugeordnet. Nach dieser Erweiterung kann man verifizieren, dass den Axiomen der projektiven Geometrie Genüge geleistet wird.

Wir nennen im besonderen die Gültigkeit der in dieser Materie fundamentalen Sätze von DESARGUES und PAPPUS.

Es gibt aber einen anderen Weg die Richtigkeit der Abbildung zu zeigen. Jede projektive Geometrie kann auch analytisch gefasst werden, auch in der endlichen projektiven Geometrie ist eine Koordinateneinführung statthaft. Das Resultat ist, dass mit jedem Punkte ein geordneter Tripel von homogenen Zahlen aus einem *endlichen* Körper korrespondiert. Im allgemeinen hat man also mit Zahlen aus einem GALOIS-Körper zu tun; wir beschränken uns hier auf den einfacheren, auch historisch zuerst berücksichtigten Fall, wobei die Koordinaten Zahlen einer Kongruenz mit Primzahlmodulus sind. Eine affine endliche Ebene besteht dann also aus Punkten, welche charakterisiert werden durch zwei geordnete Zahlen mod. p , die Geraden sind bestimmt durch lineare Gleichungen, deren Koeffizienten ebenfalls dem zu Grunde gelegten Modulkörper angehören. Die Ebene enthält p^2 Punkte, die Anzahl der Geraden ergibt sich zu $p^2 + p$, Punkte und Gerade bilden eine Konfiguration $(p_{p+1}^2, (p^2+p)_p)$.

Es ist nicht schwer, die Inflexionspunkte und Achsen der ebenen C_3 , auf entsprechende Weise darzustellen. Die C_3 ist eine elliptische Kurve, ihre Punkte sind mittels doppeltperiodischer Funktionen auf ein Periodenparallelogramm der komplexen Parameterebene abbildbar. Bekanntens Sätzen zufolge, wird jede C_3 dargestellt durch die Gleichungen

$$x = p(t), \quad y = p'(t),$$

wo p die *Weierstrasssche* Funktion ist. Zuzufolge des *Hermite'schen* Satzes sind drei Punkte der Kurve kollinear, falls ihre Parameter t_1, t_2, t_3 , der Gleichung genügen:

$$t_1 + t_2 + t_3 \equiv 0 \pmod{\omega_1, \omega_2},$$

wo ω_1 und ω_2 die Perioden der Funktion sind. Inflexionspunktparameter genügen der Relation:

$$3t \equiv 0,$$

sie sind also:

$$t_{\lambda\mu} \equiv \lambda \frac{\omega_1}{3} + \mu \frac{\omega_2}{3},$$

wo λ und μ die Werte 0, 1 und 2 haben können. Die neun Inflexionspunkte werden jeder durch ein Paar Koordinaten λ, μ bestimmt, womit der Zusammenhang mit der abstrakt definierten affinen endlichen Ebene schon dargetan ist. Drei Inflexionspunkte sind kollinear, wenn die Summe ihrer Parameter $\equiv 0$ ist; man überzeugt sich leicht, dass dieser Umstand dann

und nur dann auftritt, wenn die Parameterpunkte kollinear sind, die Koordinaten λ, μ der Inflexionspunkte genügen dann aber einer linearen Gleichung mit Koeffizienten mod. 3.

Wir haben also das Resultat, dass in der Tat die Inflexionskonfiguration die Bildfigur einer affinen endlichen Ebene ist und zwar derjenigen, deren zugeordneter Koordinatengeometrie die Zahlen der Kongruenz mod. 3 zur Verfügung stehen.

Die abgeleitete Uebereinstimmung zwischen der „modulären“ Ebene M und der Konfiguration in R beschränkt sich nicht auf die Abbildbarkeit der Punkte und Geraden; sie ist zu erweitern auf gewisse in beiden Geometrien vorhandene *Transformationen*. In der endlichen projektiven Geometrie ist auch von projektiven Punkttransformationen die Rede; sie werden analytisch bestimmt durch Matrizen, deren Elemente dem Modulkörper angehören. Wir beschränken uns, der Sache gemäsz auf affine Transformationen. Jede von ihnen permutiert die p^2 Punkte. Es zeigt sich nun, dass diejenigen Permutationen, welche durch die Gruppe der *äquiaffinen* Transformationen induziert werden, übereinstimmen mit denen, welche die Inflexionspunkte erfahren bei einer endlichen Gruppe von Kollineationen in R .

Die C_3 ist einer Gruppe von 18 Kollineationen gegenüber invariant (wir verzichten dabei auf die harmonischen und äquianharmonischen Kurven). Sie werden induziert durch die Parametertransformationen:

$$t' \equiv \pm t + m \frac{\omega_1}{3} + n \frac{\omega_2}{3},$$

wo m, n Zahlen mod. 3 sind. Die Permutationen, welche die Inflexionspunkte dabei erfahren, kann man augenscheinlich mittels der λ, μ Koordinaten vorstellen durch

$$\lambda' = \lambda + m, \quad \mu' = \mu + n$$

$$\text{bzw. } \lambda' = -\lambda + m, \quad \mu' = -\mu + n.$$

Die ersten sind Translationen in M , (sie bilden eine Untergruppe von 9 Elementen), die anderen sind Produkte einer Translation und einer Spiegelung in einen Punkt. Alle sind sie äquiaffin.

Im allgemeinen ist mit der G_{18} die Gruppe der Kollineationen, welche die C_3 invariant lässt, erschöpft. Bekanntlich gibt es aber eine Gruppe von 216 Kollineationen, zuerst von JORDAN entdeckt, oft nach HESSE benannt, welche zwar nicht die C_3 , aber doch die Figur der Inflexionspunkte un geändert lässt. (Die C_3 wird dabei permutiert mit 11 anderen Exemplaren des syzygetischen Büschels).

Es zeigt sich nun, dass die G_{216} dieselben Permutationen der Inflexionspunkte veranlaszt wie die, welche durch äquiaffine Transformationen von λ und μ induziert werden. Wir verzichten auf einen Beweis, indem wir gleich die allgemeinere Abbildung ins Auge fassen, wobei die moduläre Ebene ihre Koordinaten einem Körper entlehnt, dem eine willkürliche

Primzahl p (statt 3) zu Grunde liegt. Wir bemerken aber noch, dass die 216 Kollineationen am einfachsten hingeschrieben werden können, wenn man die C_3 nicht länger mittels der p Funktion darstellt, sondern ihre Gleichung in der Hesseschen Normalform schreibt; das Koordinatensystem ist dann ein Inflexionsdreieck.

Bei der Erweiterung der obengenannten Abbildung der ebenen modulären Geometrie auf eine Konfiguration in der komplexen projektiven Geometrie in R_2 , zum Falle das p eine willkürliche Primzahl ist ¹⁾, schicken wir die Bemerkung dass $M(p)$ nicht abgebildet wird auf eine ebene Konfiguration, sondern auf eine in R_{p-1} . Um die Abbildung zu erhalten, denken wir uns in der komplexen t -Ebene die Punkte

$$t_{\lambda\mu} = \lambda \frac{\omega_1}{p} + \mu \frac{\omega_2}{p},$$

wo λ und μ ganze Zahlen mod. p sind. Die p^2 Punkte welche wir durch ihre λ und μ charakterisieren wollen, sind ein gewisses Bild von $M(p)$. Ziehen wir auch die Verbindungsgeraden dieser Punkte und betrachten wir nicht nur homologe Punkte, sondern auch homologe Gerade als identisch, dann haben wir eine Abbildung der Punkte und Geraden von $M(p)$ vor uns. Die Geraden können durch lineare Gleichungen in λ und μ dargestellt werden. Man könnte hieraus wohl schon eine Abbildung der $M(p)$ erhalten, wobei jedem Punkt der $M(p)$ nur ein Punkt zugeordnet wäre, falls man das Periodenparallelogram in bekannter Weise auf einen Torus abbildete; mit den Geraden von $M(p)$ würden dann Kreise und Schraubenlinien auf dem Torus korrespondieren. Ein Bild aber das dem oben beschriebenen Fall $p=3$ analog ist, bekommt man, indem das Periodenparallelogram auf eine *elliptische* Normkurve in R_{p-2} abgebildet wird, z.B. durch die Gleichungen

$$x_i = p^{(i)}(t) \quad (i=0, 1, \dots, p-2)$$

wo x_i Punktkoordinaten in einem R_{p-1} sind und $p^{(i)}(t)$ die i^{te} Ableitung der p Funktion darstellt. Dem Fall $p=3$ analog findet man dann, dass p Punkte der Kurve (welche p^{ter} Ordnung ist) in einem R_{p-2} liegen, wenn für ihre Parameter gilt $\sum_i t_i \equiv 0$.

Die Punkte wofür $pt \equiv 0$, also mit den obengenannten Parametern $t_{\lambda\mu} = \lambda \frac{\omega_1}{p} + \mu \frac{\omega_2}{p}$, sind solche mit stationärem Schmiegrungsraum; wir wollen sie wieder Inflexionspunkte nennen. Die ebenen R_{p-2} , welche durch je $p-1$ dieser Punkte bestimmt sind, haben mit der Kurve noch einen Inflexionspunkt gemein. Die Anzahl dieser Räume beträgt $\frac{(p^2)!}{p!(p^2-p+1)!}$; sie bilden mit den p Inflexionspunkten eine Konfigura-

¹⁾ Wir schliessen den Fall $p=2$ aus; die affine Ebene $M(2)$ enthält vier Punkte, welche ein Parallelogram mit parallelen Diagonalen bilden.

tion; jedem Punkt sind $\frac{(p^2-1)!}{(p-1)!(p^2-p+1)!}$ Räume, jedem Raum sind p Punkte inzident. (Diese Konfiguration existiert übrigens auch wenn p nicht prim ist).

Nun kommt aber ein Unterschied mit dem Fall $p=3$. Augenscheinlich kann nicht die ganze Konfiguration als Bild der $M(p)$ fungieren. Wir werden eine grosse Anzahl linearer Räume unterdrücken müssen. p kollineare Punkte aus der t -Ebene genügen der Bedingung, dass ihre Summe $\equiv 0$ ist; sie bestimmen also im R_{p-1} p Punkte welche in einem R_{p-2} liegen. Wir wollen nun in der Konfiguration nur solche R_{p-2} beibehalten, womit p kollineare Parameterpunkte korrespondieren. Sie wird dann zu einer

$$\{p_{p+1}^2, (p^2+p)_p\},$$

und ein Bild der $M(p)$ ist erhalten, falls man ihren Punkten und Geraden b.z.w. die Inflexionspunkte und die noch erhaltenen Verbindungsräume zuordnet.

Wir bemerken noch, dass die genannte Reduktion der Inflexionskonfiguration nur für p prim durchzuführen ist.

Wenn wir uns die Frage vorlegen, inwieweit die projektiven Transformationen der $M(p)$ ihren Punkten Permutationen induzieren, welche auch durch Kollineationen im Raume der elliptischen Normkurve erhalten werden können, so werden wir dabei zu der namentlich von HURWITZ und KLEIN ¹⁾ entwickelten Theorie der elliptischen Modulfunktionen geführt, der letzterer ein umfassendes Werk gewidmet hat worin auch gerade die Behandlung der elliptischen Normkurven als Illustration der allgemeinen Theorie eine hervorragende Rolle spielt. Es ist gerade der Zweck dieses Artikels auf den Zusammenhang dieser Theorie mit den amerikanischen Untersuchungen über endliche Geometrien hinzuweisen. KLEIN hat die Existenz einer endlichen Kollineationsgruppe in R_{p-1} , welche der Hesseschen G_{216} analog ist und die Eigenschaft besitzt die Figur der p^2 Inflexionspunkte der elliptischen Normkurve invariant zu lassen, sichergestellt. Die Gruppe besteht zuerst aus einer Untergruppe G_{2p^2} von Kollineationen, welche die ganze Normkurve ungeändert lässt; sie wird bestimmt durch die Parametertransformationen

$$t' = \pm t + m \frac{\omega_1}{p} + n \frac{\omega_2}{p},$$

und ist, wie oben, mit der Gruppe von Translationen und Punktspiegelungen der λ, μ Geometrie holoeidrisch isomorph. Die übrigen Kollineationen bilden die Normkurve auf eine andere ab, welche dieselben Inflexionspunkte besitzt. Man erhält sie, indem man nicht die *Parameter*, sondern die *Perioden* ω_1, ω_2 der doppeltperiodischen Funktion transformiert. Es ist

¹⁾ KLEIN und FRICKE, Vorlesungen über die Theorie der elliptischen Modulfunktionen, II, p. 236.

dabei zweckmässig die Kurve nicht länger mittels der p Funktion darzustellen, sondern ein Koordinatensystem zu wählen, das dem Hesseschen für $p=3$ analog ist. Es zeigt sich dann, dass die Kollineationen bestimmt werden durch homogene lineare Transformationen von ω_1 und ω_2 mit Koeffizienten mod. p . und mit der Determinante 1. Die Zahlen λ, μ werden dann auch einer solchen Transformation

$$\begin{aligned}\lambda' &\equiv \alpha\lambda + \beta\mu & \alpha\delta - \beta\gamma &\equiv 1 \pmod{p}, \\ \mu' &\equiv \gamma\lambda + \delta\mu\end{aligned}$$

unterworfen. Die Gesamtzahl von dergleichen Transformationen berechnet sich zu $\frac{p(p^2-1)}{2}$. Mit Rücksicht auf die obengenannten Kollineationen

entsteht also eine $G_{p^3(p^2-1)}$, welche der G_{216} analog und augenscheinlich der äquiaffinen Gruppe der $M(p)$ holodrisch isomorph ist. Die Gruppe permutiert die Punkte und Räume der Inflexionskonfiguration; sie ist transitiv für die Punkte, intransitiv für die reduzierte. Die Räume welche wir beibehalten haben, bildeten also ein Transitivitätssystem der Gruppe gegenüber, welche die Konfiguration invariant lässt.

Indem wir für eine ausführliche Behandlung wenigstens der gruppentheoretischen Eigenschaften der $G_{\frac{p(p^2-1)}{2}}$ auf KLEIN hinweisen, fassen wir das vorangehende folgendermassen zusammen:

Die Punkte bzw. Geraden einer endlichen (s.g. modulären) affinen Ebene können abgebildet werden auf die Inflexionspunkte einer elliptischen Normkurve in R_{p-1} , bzw. auf gewisse, mit je p dieser Punkte inzidente R_{p-2} .

Mit den äquiaffinen Transformationen der endlichen Ebene korrespondieren dabei die Kollineationen in R_{p-1} einer Hesseschen $G_{p^3(p^2-1)}$.

Hydrodynamics. — *On the application of OSEEN's hydrodynamical equations to the problem of the slipstream from an ideal propeller.*

By J. M. BURGERS. (Mededeeling N^o. 14 uit het Laboratorium voor Aero- en Hydrodynamica der Technische Hoogeschool te Delft). (Communicated by Prof. P. EHRENFEST).

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

1. As is well known, OSEEN has given the hydrodynamical equations in a form, especially adapted to the treatment of problems, concerning the disturbances, caused by the presence of a body or by the action of a system of external forces, in a stream of fluid, moving originally with the constant velocity V . OSEEN has shown moreover that these differential equations can be transformed into a system of integral equations (or more exactly integro-differential equations), and much attention has been given to the question whether the latter equations can be solved by means of the method of successive approximations. This question becomes of the greatest interest when we go to the limit of vanishing viscosity (or, what comes to the same thing, of an infinite Reynolds number), as in that case we come to the problems that are of most importance in technical applications.¹⁾

Until now most attention has been given to the investigation of the limit to which the first approximation tends when the viscosity goes to zero. The results then obtained show some particularities, well corresponding with the results of experimental observations, whereas in other respects they still differ much from reality. On account of the discontinuities which arise in the solution when the viscosity vanishes, it is not easy to start from this limit in order to derive a second approximation. It seems necessary to calculate the second approximation before we go to zero viscosity.

Now the investigation of the flow around a body is a problem of the utmost difficulty on account of the complicated boundary conditions, to which the solution is subjected. So it seems worth while to consider in some detail the much simpler problem of the flow caused by a given system of external forces in an unlimited field. In that case moreover we have a greater freedom, as we may choose the intensity of the forces arbitrarily great or small, a freedom which of course is missing in the case of the flow along a body.

¹⁾ A clear exposition of OSEEN's researches is to be found in his book „Hydrodynamik“ (Mathematik in Monographien und Lehrbüchern, herausgeg. von E. HILB, Bd. I, Leipzig 1927).

From the technical standpoint the most interesting problems of this kind are the case of a system of forces directed parallel to the direction of the general flow, and acting in the points of a surface, perpendicular to the flow — which in fact represents the “*actuating disc*” of the elementary theory of the propeller, as developed by R. E. FROUDE;¹⁾ and the case of a system of forces, acting in the points of a surface parallel to the flow, and directed normally to the latter — analogous to the *lifting surface*, considered in the theory of aeroplane wings.

In this paper we propose to consider the first case; we shall suppose, that forces of constant intensity f per unit area act in the points of a disc, defined by the equations: $x_1 = 0$, $x_2^2 + x_3^2 \leq a^2$ (a being the radius of the disc; the axis Ox_1 is parallel to the direction of the general flow). In this case the configuration of the field depends on two characteristic numbers: the specific loading of the disc $f/\rho V^2$ (ρ being the density of the fluid), and the Reynolds number $R = 2aV/\nu$ (ν : the kinematical viscosity).

We shall not come to a full investigation of the results of the successive approximations, and shall limit ourselves to an exposition of the first steps of the process. These steps, however, reveal some interesting particularities in connection with the question, whether the surface of discontinuity, as given by the solution of OSEEN's equations for $\nu \rightarrow 0$, will coincide with the boundary of the slipstream (see §§ 7, 8).

2. We shall denote the components of the velocity by $V + u_1, u_2, u_3$; the components of the external forces per unit volume by X_1, X_2, X_3 ; then for the case of stationary motion OSEEN's equations have the form:²⁾

$$\left. \begin{aligned} \rho \left(\nu \Delta u_i - V \frac{\partial u_i}{\partial x_1} \right) &= \frac{\partial q}{\partial x_i} - Y_i \\ \sum_j \frac{\partial u_j}{\partial x_j} &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

where:

$$q = p + \rho g h + \frac{1}{2} \rho \sum_j u_j^2 \dots \dots \dots (2)$$

(p being the pressure and h the height of a point above the earth's surface), while:

$$Y_i = X_i + y_i, \quad y_i = -\rho \sum_j u_j \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \dots \dots (3)$$

Introducing the function:

$$\Phi(s) = \frac{1}{k} \int_0^s \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha} d\alpha \dots \dots \dots (4)$$

¹⁾ R. E. FROUDE, On the part played in propulsion by differences of fluid pressure, Trans. Instit. Naval Architects, 30, p. 390, 1889. Comp. further various text books and articles on the theory of the screw propeller.

²⁾ C. W. OSEEN, p. 13, Eq. III^b.

with $k = V/2\nu$ and

$$s = k(r - x_1 + \xi_1), \quad r = \sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (x_2 - \xi_2)^2 + (x_3 - \xi_3)^2},$$

and the tensor :

$$t_{ij} = \delta_{ij} \Delta \Phi - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \left(\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

the equations (1) can be integrated in the form : ¹⁾

$$u_i = \frac{1}{8\pi\nu\varrho} \iiint d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 \sum_j t_{ij} Y_j \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

For the purpose of calculation it is convenient to decompose the solution into two parts, one part representing an irrotational motion, to be derived from a potential φ , while the other part represents a motion, possessing vorticity. This is obtained when we put :

$$u_i = v_i + \partial\varphi/\partial x_i \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

where v_i , φ are defined resp. by :

$$v_i = \frac{1}{4\pi\nu\varrho} \iiint d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 \frac{e^{-s}}{r} Y_i \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\varphi = \frac{-1}{8\pi\nu\varrho} \iiint d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 \sum_j \frac{\partial\Phi}{\partial x_j} Y_j \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Finally q is given by :

$$q = \frac{1}{4\pi} \iiint d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 \frac{\sum_j (x_j - \xi_j) Y_j}{r^3} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

3. In order to come to a first approximation to the solution we neglect the terms y_i , which are of the second degree in u_i , and replace the Y_i in formulae (8) (9) (10) by the corresponding X_i . In our case the X_i represent the system of surface forces, defined in § 1.

It is easily to be seen that this system of surface forces gives a discontinuity in the distribution of the pressure. This is actually observed in the case of a propeller, where the mean pressures just before and behind the propeller disc differ by an amount, depending on the loading. We shall come back to the determination of the pressure afterwards, and begin with that of the velocity.

As we have : $X_2 = X_3 = 0$ we deduce from equation (8) that v_2 , v_3 are zero, while the expression for v_1 takes the form :

$$v_1 \quad \text{or} \quad v = \frac{f}{4\pi\nu\varrho} \iint d\xi_2 d\xi_3 \frac{e^{-s}}{r} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

¹⁾ C. W. OSEEN, l. c., p. 36, Eq. III^d, with omission of the terms relating to the boundary F.

As further: $\partial \Phi / \partial x_1 = -(1 - e^{-s}) / kr$, we find for φ :

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\varrho V} \iint d\xi_2 d\xi_3 \frac{1-e^{-s}}{r} = \frac{f}{2\varrho V} \varphi^* - \frac{\nu\nu}{V} \quad (12)$$

where φ^* denotes the potential due to a circular disc with constant charge 2 per unit area. This potential can be expressed by means of Bessel functions in the following way:¹⁾

$$\varphi^* = a \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\lambda} e^{-\lambda|x_1|} J_0(\lambda\varpi) J_1(\lambda a) \quad (13)$$

where $\varpi = \sqrt{x_2^2 + x_3^2}$. A corresponding formula can be given for the stream function, which can be transformed in various ways so as to get formulae convenient for numerical calculations. At the surface of the disc we have:

$$\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x_1} \right)_{x_1=-0} = +1, \quad \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x_1} \right)_{x_1=+0} = -1 \quad (14)$$

$$\frac{\partial \varphi^*}{\partial \varpi} = -\frac{2a}{\pi\varpi} \left[K\left(\frac{\varpi}{a}\right) - E\left(\frac{\varpi}{a}\right) \right] \quad (15)$$

where K, E represent the complete elliptic integrals.²⁾

4. We now come to the determination of ν . From the point $P(x_1, x_2, x_3)$ we draw a perpendicular to the plane Ox_2x_3 ; let $N(0, x_2, x_3)$

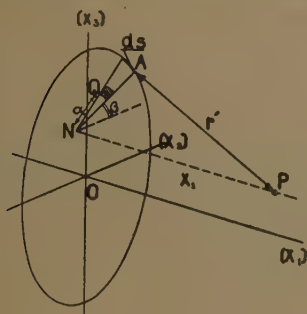


Fig. 1.

be the footpoint of this perpendicular (comp. fig. 1). If $Q(0, \xi_2, \xi_3)$ denotes an arbitrary point of the area of the disc, we write $\xi_2 - x_2 = a \cos \beta$, $\xi_3 - x_3 = a \sin \beta$. Then in the integral (11) $d\xi_2 d\xi_3$ can be replaced by $a da d\beta$. As r , the distance from P to Q , is equal to $\sqrt{x_1^2 + a^2}$, we have $a da = r dr$; hence:

$$\nu = \frac{f}{4\pi\varrho V} \int d\beta \int dr e^{-k(r-x_1)}$$

The integration according to dr can be effected, and it will easily be seen that both for the case when N lies in the interior of the disc area, and for the case when it lies outside of it, we may assume that

¹⁾ Comp. H. LAMB, *Hydrodynamics* (Cambridge, 1917), p. 131, Art. 102, 2^o.

²⁾ The latter expression becomes (logarithmically) infinite at the boundary of the disc; this might be obviated by supposing the forces f to diminish to zero when we approach to this boundary, which would imply some changes in our formulae. For our further considerations this point, however, is of small importance.

the point Q (for constant β) moves from N to a point A on the boundary of the disc; then we may write for v :

$$v = \frac{f}{2\pi\epsilon_0 V} \int ds \frac{d\beta}{ds} [e^{-k(|x_1| - x_1)} - e^{-k(r' - x_1)}] \quad (16)$$

where ds denotes an element of the contour of the disc and r' the distance of this element from P . In the first case mentioned β increases by 2π as ds moves around the whole contour; in the second case it oscillates between two limits.

We shall suppose that the Reynolds number R is large. Then we introduce the surface:

$$(a - w)^2 = \frac{2M}{k} x_1 + \frac{M^2}{k^2} \quad (17)$$

where M represents a fixed number. This surface is obtained by the rotation of a parabola around the axis Ox_1 (comp. fig. 2); the focus of

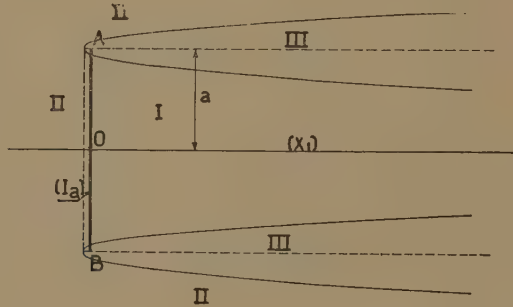


Fig. 2.

the parabola lies in the boundary of the disc (points A, B) and its axis is parallel to Ox_1 . It can be shown that for all points outside of this surface the quantity $k(r' - x_1)$, which occurs in the exponent of e in the second term of formula (16), is greater than M , so that, when we choose for M say 5 or 10, the term $e^{-k(r' - x_1)}$ may be put equal to zero with sufficient accuracy. In that case we get:

$$v = \frac{f}{2\pi\epsilon_0 V} e^{-k(|x_1| - x_1)} \int ds \frac{d\beta}{ds}$$

When we divide the whole of space into the four parts I, Ia, II, III, as indicated in fig. 2, we get:

for points within II: $v = 0$,

within I: $v = \frac{f}{\epsilon_0 V}$,

within Ia: $v = \frac{f}{\epsilon_0 V} e^{2kx_1}$.

When we restrict ourselves to that part of the region III which lies not too far from the disc, so that the thickness of the parabolical mantle is still small compared to the radius a , then in the calculation of the integral $\int ds \frac{d\beta}{ds} e^{-k(r'-x_1)}$ we may neglect the curvature of the boundary of the disc, and use the approximation (comp. fig. 3 for the definition of the angle β):

$$r' = \sqrt{x_1^2 + \frac{(a - \varpi)^2}{\cos^2 \beta}}.$$

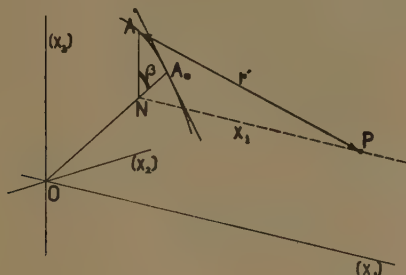


Fig. 3. $OA_0 = a$, $ON = \varpi$, $NA_0 = a - \varpi$, $NA \cong (a - \varpi) / \cos \beta$.

We then have for $\varpi < a$:

$$v = \frac{f}{\varrho V} \left[1 - \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\beta e^{-k(r'-x_1)} \right] \quad . \quad . \quad . \quad (18^a)$$

and for $\varpi > a$:

$$v = \frac{f}{\varrho V} \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\beta e^{-k(r'-x_1)} \quad . \quad . \quad . \quad (18^b)$$

5. According to formula (7) we now have:

$$u_1 = v + \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} = v - \frac{\nu}{V} \frac{\partial v}{\partial x_1} + \frac{f}{2\varrho V} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x_1} \quad . \quad . \quad (19^a)$$

and further, writing $u_{\overline{\omega}}$ for $\sqrt{u_2^2 + u_3^2}$:

$$u_{\overline{\omega}} = \frac{\partial \varphi}{\partial \varpi} = -\frac{\nu}{V} \frac{\partial v}{\partial \varpi} + \frac{f}{2\varrho V} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x_1} \quad . \quad . \quad . \quad (19^b)$$

Making use of the expressions found for v , we obtain:

within region I: $v - \frac{\nu}{V} \frac{\partial v}{\partial x_1} = \frac{f}{\varrho V}; \quad \frac{\partial v}{\partial \varpi} = 0$

within regions Ia and II: $.. = 0; \quad .. = 0.$

Hence we see that — apart from the general velocity V of the original flow — in the regions Ia and II we only have the motion defined by the potential $\frac{f}{2\varrho V} \varphi^*$; in the region I we besides have a constant velocity $\frac{f}{\varrho V}$ superposed on it. As at the surface of the disc φ^* shows the discontinuity given in (14), we see that the resultant motion is continuous here.

The distribution of the velocity within the region III is given by more complicated expressions, which for the present we shall not consider. It is of interest, however, to calculate the vorticity within this region. The vortex lines are circles having the axis Ox_1 as their common axis; the vorticity (directed along the tangent to these circles) is given by:

$$w, \text{ or } w = -\frac{\partial v}{\partial \varpi} \dots \dots \dots (21)$$

Taking r' as the variable according to which is integrated in formulae (18^a) and (18^b), we can transform the expression for w into an integral, known from the theory of Bessel functions. In this way we obtain:

$$w = \frac{f}{2\pi\varrho} e^{kx_1} K_0(k\sqrt{x_1^2 + (\varpi - a)^2}) \dots \dots \dots (22)$$

where K_0 denotes a Bessel function of the second kind; ¹⁾ this expression is valid both for $\varpi < a$ and for $\varpi > a$.

The upper part of fig. 4 gives a picture of the field determined by the

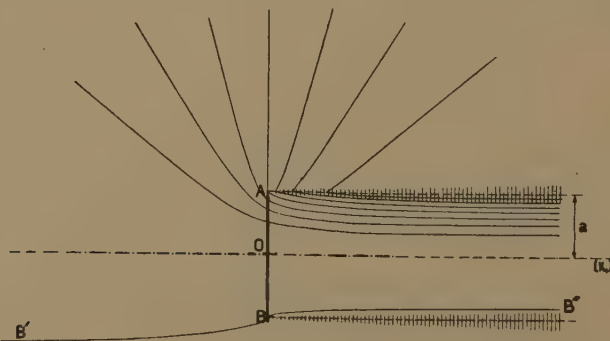


Fig. 4.

¹⁾ Comp. f.i. A. GRAY, G. B. MATHEWS and T. M. MAC ROBERT, Bessel functions (London, 1922); the formula to be applied is given on p. 50, eq. (29). The Bessel function $K_0(x)$ is denoted by $\frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(ix)$ in JAHNKE-EMDE's Funktionentafeln (Teubner 1909).

components $u_1, u_{\bar{\omega}}$ for the case $R = \infty$. When R has the value 16,000, the streamlines have to be altered within the shaded area only (M being taken 10); the discontinuities at the cylindrical surface $\bar{\omega} = a$ then make place for a continuous change of direction. In the lower part of fig. 4 the boundary of the slipstream is indicated, which is obtained when a constant velocity V is superposed on the field of the upper part; the value of $f/\rho V^2$ has been taken equal to 2. The form of the line $B'BB''$ is to be derived from the equation:

$$\frac{d\bar{\omega}}{dx_1} = \frac{u_{\bar{\omega}}}{V + u_1} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (23)$$

For great values of Reynolds number the part $-\frac{\nu}{V} \frac{\partial v}{\partial \bar{\omega}}$ in $u_{\bar{\omega}}$ is of small importance compared to the part depending on φ^* . Then $u_{\bar{\omega}}$ is negative. When $\frac{f}{\rho V^2}$ is small, we may write the integral of (23) in the approximative form:

$$\bar{\omega} = a + \int_0^{x_1} \frac{u_{\bar{\omega}}}{V} dx_1 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (24)$$

where for $u_{\bar{\omega}}$ we may use the approximate value:

$$u_{\bar{\omega}} \approx \frac{f}{2\rho V} \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial \bar{\omega}} \right)_{\bar{\omega}=a} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (24^*)$$

This expression is independent of Reynolds number. On the other hand, as this number increases, the „vortex mantle” (i.e. the region III) is concentrated more and more into the cylindrical surface $\bar{\omega} = a$ ($x_1 > 0$). Hence when in the first approximation we go to infinitely great values of R , the vortex mantle does *not* coincide with the boundary of the slipstream.

Formula (10) gives us for q :

$$q = \frac{f}{4\pi} \iint d\xi_2 d\xi_3 \frac{x_1}{r^3} = -\frac{f}{2} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x_1} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (25)$$

Making use of (14) we see that q — and in consequence also the ordinary pressure p — has a discontinuity of the amount f at the surface of the actuating disc. In the rest of the field q is continuous. As u_1 , however, is discontinuous along the cylinder $\bar{\omega} = a$ ($x_1 > 0$), when we make R infinite, this would imply a discontinuity for p along that cylinder.

6. In order to obtain a second approximation, we calculate the quantities y_i defined in (3) from the values of u_i given by the first approximation. These quantities y_i represent the vectorial product of the velocity into the vorticity, multiplied by the density of the fluid.

They are zero everywhere in the regions I, Ia, II, where the vorticity is zero. In the region III we find, writing $y_{\overline{\omega}}$ for $\sqrt{y_2^2 + y_3^2}$ (so that $y_{\overline{\omega}}$ denotes the component directed radially outward from the axis Ox_1):

$$y_1 = +\varrho u_{\overline{\omega}} w, \quad y_{\overline{\omega}} = -\varrho u_1 w \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Some insight into the influence of the component $y_{\overline{\omega}}$ can be got already, when we replace the actual distribution of $y_{\overline{\omega}}$ through the region III by a surface distribution of the intensity $f'_{\overline{\omega}} = \int d\varpi y_{\overline{\omega}}$ on the cylinder $\varpi = a$ ($x_1 > 0$).

When in (26) we insert the value of u_1 , given by (19^a) and observe that $\partial v/\partial x$ changes sign at the same time with $a - \varpi$, whereas w is an even function of $a - \varpi$, we obtain :

$$f'_{\overline{\omega}} = \int d\varpi y_{\overline{\omega}} = -\frac{f^2}{2\varrho V^2} \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x_1} \right)_{\varpi=a} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

A system of surface forces of this kind gives rise to a field of motion that can be decomposed in the way as indicated in formula (7). For our purpose the most interesting part is v' , which gives rise to rotational motion. For not too great values of x , we get this motion only within the region III, and in calculating the component $v'_{\overline{\omega}}$ we may neglect the curvature of the surface of the cylinder. In this way we get :

$$v'_{\overline{\omega}} = \frac{1}{4\pi\varrho} \int d\xi_1 f'_{\overline{\omega}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma \frac{e^{-s}}{r},$$

where σ denotes a tangential coordinate along a circle on the cylinder considered above, and $r = \sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (\varpi - a)^2 + \sigma^2}$, while $s = k(r - x_1 + \xi_1)$. This integral can be expressed by means of the Bessel function K_0 as follows :¹⁾

$$v'_{\overline{\omega}} = \frac{1}{2\pi\varrho} \int d\xi_1 f'_{\overline{\omega}} e^{k(x_1 - \xi_1)} K_0(k\sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (\varpi - a)^2}) \quad . \quad (28)$$

The vorticity calculated from this component has the value :

$$w' = \frac{\partial v'_{\overline{\omega}}}{\partial x_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Now the vortex mantle of the first approximation had the intensity (per unit length) :

$$\gamma = \int d\varpi w = - \int d\varpi \frac{\partial v}{\partial \varpi} = \frac{f}{\varrho V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

¹⁾ Comp. A. GRAY etc., l.c., p. 50, eq. (30) and the formula following it.

For the amount by which this intensity is changed in the second approximation we get, making use of some approximations for the K_0 function:

$$\gamma' = \frac{1}{\varrho V} \frac{\partial}{\partial x_1} \int d\xi_1 f'_{\varpi} e^{-k \{ |x_1 - \xi_1| - (x_1 - \xi_1) \}} \approx \frac{f'_{\varpi}}{\varrho V} \quad . \quad . \quad (31)$$

Hence the intensity becomes, when we make use of (27):

$$\gamma + \gamma' = \frac{f}{\varrho V} \left[1 - \frac{f}{2\varrho V^2} \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x_1} \right)_{\varpi=a} \right\} \right] \quad . \quad . \quad (32)$$

As the mean velocity of the vortex mantle (taken over its thickness) differs only by an amount of the order f^2 from:

$$U_m = V + \frac{f}{2\varrho V} \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x_1} \right)_{\varpi=a} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

we see that to the order of f^2 we have

$$U_m (\gamma + \gamma') = \frac{f}{\varrho} = \text{const.} \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

This result coincides with the well known condition for a vortex layer in a stationary field ¹⁾.

The system of surface forces f'_{ϖ} along the cylindrical mantle at the same time gives a discontinuity in the quantity q . It is easily to be seen, however, that this discontinuity in q just annihilates the discontinuity that would arise in p , when we should go to an infinite value of the Reynolds number already in the first approximation.

7. In order to study the influence of the quantity y_1 it is not allowed to concentrate this force on the surface of the cylinder, as in that case we may get integrals that are no longer convergent.

Now it follows from the formulae of § 5 that a distribution of surface forces of intensity 1 per unit area over a circular area defined by $x_1 = \xi_1, x_2^2 + x_3^2 \leq \varpi'^2$ gives rise to a distribution of vortex motion, determined by the expression (compare eq. 22):

$$\frac{1}{2\pi\nu\varrho} e^{k(x_1 - \xi_1)} K_0 (k\sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (\varpi - \varpi')^2}).$$

Hence a system of forces, acting with the intensities $y_1 d\xi_1 d\varpi'$ in

¹⁾ When in a stationary field of flow two regions of irrotational motion are separated by a vortex layer, we have in the first place to satisfy the condition that the normal component of the velocity at this layer has to be zero, whereas the tangential components u'_t, u''_t on both sides of the layer have to fulfill the relation: $(u'_t)^2 - (u''_t)^2 = \text{constant}$, in order that the application of BERNOULLI's theorem may give a continuous distribution of the pressure. Putting $U_m = 1/2(u'_t + u''_t)$, $\gamma = u'_t - u''_t$, we get $U_m \gamma = \text{constant}$.

the direction of the axis Ox_1 in the points of the circles $x_1 = \xi_1$, $x_2^2 + x_3^2 = \varpi'^2$, will give rise to a distribution of vortices, determined by

$$w' = \frac{1}{2\pi r_0} \int d\xi_1 \int d\varpi' y_1 e^{k(x_1 - \xi_1)} \frac{\partial K_0(k\sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (\varpi - \varpi')^2})}{\partial \varpi'}. \quad (35)$$

The general aspect of the distribution of vorticity thus obtained shows a direction of rotation opposite to that of the vortices obtained in the first approximation in the points *outside* of the cylinder $\varpi = a$ ($x_1 > 0$), whereas *within* this cylinder it shows the same direction of rotation as the original vortices. Hence the effect of the correction is to diminish the intensity of the vorticity outside of the cylinder, and to increase the intensity inside of it; this can be interpreted as a tendency to a *contraction* of the vortex mantle. — The total intensity per unit length of the additional vorticity, as defined by the integral $\int d\varpi w'$, has the value zero.

We may get an estimate of the contraction mentioned by calculating the impulse per unit length of the system of vortices w' . The impulse of a vortex ring of radius ϖ and intensity $w'd\varpi$ is given by the expression $\pi r_0 \varpi^2 w' d\varpi$; inserting the value (35) and integrating, first with respect to $d\varpi$, then with respect to $d\varpi'$ and $d\xi_1$, and besides making use of some approximations for the K_0 function, we get with sufficient accuracy for our present purpose (for not too great values of x_1):

$$J' = \frac{2\pi fa}{V^2} \int_0^{x_1} (u_{\varpi})_{\varpi=a} d\xi_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

where for u_{ϖ} we may use the approximate value (24^a). As the impulse of the vortex layer in the first approximation had the value (per unit length) $\pi r_0 a^2 \gamma = \pi a^2 f/V$ and as the intensity per unit length is not changed by the addition of w' , we may calculate the change δa of the "equivalent radius" by means of the formula:

$$\delta(\pi a^2 f/V) = 2\pi a \delta a f/V = J'.$$

This gives us:

$$\delta a = \frac{J' V}{2\pi a f} = \int_0^{x_1} \frac{(u_{\varpi})_{\varpi=a}}{V} d\xi_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

It is easily to be seen that this „equivalent radius” may be considered as the distance of the „centre of gravity” of an element of the vortex layer from the axis Ox_1 . Comparing the result given by (37) with that of equation (24) we see that the „equivalent radius” of the vortex layer in the second approximation has just the value it would have obtained when the vortex layer was concentrated wholly along the boundary of the slipstream.

8. Our survey of the corrections obtained from the second approximation is still very incomplete, especially as we have not considered the change produced in the potential φ . However, judging by the results of §§ 6, 7, it seems allowed to state that for great values of Reynolds number there are some tendencies to approach to the picture of the motion, which is to be expected on general grounds. The intensity per unit length of the vortex layer becomes inversely proportional to its mean velocity; the pressure becomes continuous; and the distribution of the vorticity over the thickness of the layer is changed in such a way, that the „centre of gravity” of an element of the layer falls in the boundary of the slipstream.

But when now at once we should draw the conclusion that the vortex layer for $R \rightarrow \infty$ coincides with the boundary of the slipstream, we might make a mistake. When in the second approximation we go to $R \rightarrow \infty$, keeping $f/\rho V^2$ constant, we get again the vortex layer on the cylindrical surface $\varpi = a$ ($x_1 > 0$), combined with a vortex *double layer* of such an intensity, that the system as regards to its impulse is equivalent to a vortex layer, lying on the boundary of the slipstream.

Until now we have limited ourselves to the consideration of the first and second approximations. In order to obtain the successive approximations in regular order, it is advisable to write the solution in the form of series proceeding according to powers of $f/\rho V^2$; then the successive terms of these series can be obtained from equation (6) one after the other. It would seem that the terms of these series will show singularities for $R = \infty$; it is well possible, however, that the series rest summable in a certain way and that their sums will represent the real motion with a vortex layer coinciding with the slipstream boundary.

That such a behaviour of the series is not wholly improbable may be seen from the following, much simplified example. We shall suppose that the various terms of the series for the vorticity $\Sigma w^{(n)}$ are obtained by means of the formula (compare formulae 35 and 26):

$$w^{(n)} = \frac{1}{2\pi\nu} \int d\xi_1 \int d\varpi' u_{\varpi} w^{(n-1)} e^{k(x_1 - \xi_1)} \frac{\partial K_0(k \sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (\varpi - \varpi')^2})}{\partial \varpi'}.$$

Here for u_{ϖ} we shall take the same quantity in all integrals; moreover we shall suppose that it is a function of ξ_1 only (not depending on ϖ'). Besides we replace the Bessel function by the first term of its asymptotic expansion, so that for $x_1 > \xi_1$:

$$e^{k(x_1 - \xi_1)} K_0(k \sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (\varpi - \varpi')^2}) \simeq \sqrt{\frac{\pi}{2k(x_1 - \xi_1)}} e^{-\frac{(\varpi - \varpi')^2}{2k(x_1 - \xi_1)}},$$

while for $\xi_1 > x_1$ this expression is replaced by zero. In this way we obtain, when we replace $\partial/\partial \varpi'$ by $-\partial/\partial \varpi$:

$$w^{(n)} = \frac{-1}{2\pi\nu} \frac{\partial}{\partial \varpi} \int_0^{x_1} d\xi_1 \int d\varpi' u_{\varpi} w^{(n-1)} \sqrt{\frac{\pi}{2k(x_1 - \xi_1)}} e^{-\frac{(\varpi - \varpi')^2}{2k(x_1 - \xi_1)}}. \quad (38)$$

For $w^{(0)}$ we take (compare formula 22):

$$w^{(0)} = \frac{f}{2\pi\nu\varrho} \sqrt{\frac{\pi}{2kx_1}} e^{-\frac{k(\bar{\omega}-a)^2}{2x_1}} \dots \dots \dots (a)$$

Formula (38) then gives:

$$w^{(1)} = \frac{f}{2\pi\nu\varrho} \psi \sqrt{\frac{\pi}{2kx_1}} \frac{\partial}{\partial a} e^{-\frac{k(\bar{\omega}-a)^2}{2x_1}} \dots \dots \dots (b)$$

where $\partial/\partial\varpi$ now has been replaced by $-\partial/\partial a$, while $\psi = \int_0^{x_1} \frac{u_{\bar{\omega}}}{V} d\xi_1$.

The next integration gives us:

$$w^{(2)} = \frac{f}{2\pi\nu\varrho} \frac{\psi^2}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2kx_1}} \frac{\partial^2}{\partial a^2} e^{-\frac{k(\bar{\omega}-a)^2}{2x_1}} \dots \dots \dots (c)$$

In this way we obtain the series:

$$\Sigma w^{(n)} = \frac{f}{2\pi\nu\varrho} \sqrt{\frac{\pi}{2kx_1}} \Sigma \frac{\psi^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial a^n} e^{-\frac{k(\bar{\omega}-a)^2}{2x_1}} \dots \dots \dots (39)$$

As this series has the form of a Taylor series, we are induced to write:

$$\Sigma w^{(n)} = \frac{f}{2\pi\nu\varrho} \sqrt{\frac{\pi}{2kx_1}} e^{-\frac{k(\bar{\omega}-a-\psi)^2}{2x_1}} \dots \dots \dots (40)$$

which expression in fact represents a vortex layer, distributed symmetrically to both sides of the surface:

$$\varpi = a + \psi = a + \int_0^{x_1} \frac{u_{\bar{\omega}}}{V} d\xi_1.$$

Comparison with formula (24) shows that the latter surface represents the boundary of the slipstream.

Of course more rigorous calculations are necessary, before the question of the summation of the series can be settled.

CORRIGENDUM.

In Dr. M. J. SIRKS' article: *Growth and inheritance of leaf dimensions in the broad-bean* (*Vicia Faba* L.), this volume, p. 1066, line 17 from the top, for:

seem to prove that multiple *factors* as well can play a.s.o. to read:

seem to prove that multiple *allelomorphs* as well can play a.s.o.
